

SÉRIE A, N° 3555

N° D'ORDRE :

4427

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN ROCH

1^{re} THÈSE. — LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE ET
SON APPLICATION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PHÉ-
NOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. KASTLER..... *Président.*

GRIVET..... } *Examineurs.*
ARNOULT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553814_0073

SÉRIE A, N° 3555

N° D'ORDRE :

4427

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN ROCH

1^{re} THÈSE. — LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE ET
SON APPLICATION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PHÉ-
NOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. KASTLER..... *Président.*

GRIVET..... }
ARNOULT..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUELET	T	Chimie organique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	JUNG	T	Pétrographie.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique.
PLANTEFOL	T	Potanique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
BOULGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	PRUVOST	T	Géologie.
WYART	T	Minéralogie.	AMIEL	T	Chimie générale.
TEISSIER	T	Zoologie.	HOCART	T	Minéralogie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	COUTEAUX	T	Biol. animale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	CHOQUET	T	Théor. des fonctions et Topologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biol. végétale marine.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique des Solides.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	JOST	T	Physiologie comparée.
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	FORTET	T	Calcul des prob. et physique mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	SCHWARTZ	T	Calc. diff. et Intégr.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	MALAVARD	T	Aviation.
P. DRACH	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	NORMANT	T	Synthèse organique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
RIVIÈRE	T	Géol. (S.P.C.N.) (Orsay).	DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P.C.B.).	GÉLOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
A. THOMAS	T	Biol. cellulaire.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	CHADEFAUD	T	Botanique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentales des fluides.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiol. générale.
DANJON	T	Astronomie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.	LELONG	T	Mathématiques générales.
QUÉNEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
GALLIEN	T	Embryologie.	EBRESMANN	T	Topologie algébrique.
EICHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
DE CUGNACT	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).	GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie dynamique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	PISOT	T	Techniques mathém. de la Physique.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	E. ROCH	T	Géologie.
GRIVET	T	Radioélectricité.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
			LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
			RIZET		Génétique.



PROFESSEURS (suite)

ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	BERTHELOT	Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	BRICARD	Météorologie et Physique de l'atmosphère.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	M ^{me} ALBE-FESSARD.	Psychophysiol.
SOUCHAY	T	Chimie générale.	FRIEDEL	Physique des Solides.
AGRAIN	T	Électrotechn. générale.	M. JULIA	Étude des molécules organiques complexes.
BRUSSET		Chimie minérale.	LENDER	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies.	MAGAT	Physico-chim. des rayonnements.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. vég. (P.C.B.).	MONOD	T Chimie du métabolisme.
PIAUX		Chimie (M.P.C.).	BENOIT	T Physiologie animale.
BRUN	T	Mécanique expér. des Fluides.	DE POSSEL	T Analyse numérique.
LEDERER	T	Chimie biologique.	CHARLOT	T Chimie analytique.
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
M ^{me} LELONG	T	Mathém. (E.N.S.).	LEMÉE	T Physiologie (B.M.P.V.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	GUÉRIN	T Chimie (M.P.C.).
COTTE	T	Physique (Orsay).	M. CHATELET	Chimie (S.P.C.N.).
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.	JEAN	Physique nucléaire et radioactivité.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	MATTLER	Physique (S.P.C.N.).
André MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).	LOUIS MICHEL	Physique théorique des hautes énergies.
OLMIER	T	Énergétique générale.	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
ROUAULT	T	Physique générale.	BERGERARD	Zoologie (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	BERTEIN	Electronique.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.	BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments.
BROSSEL	T	Physique atomique.	M ^{me} COUTURE	Physique (P.G.B.).
BUSER		Physiologie comparée.	ELLENBERGER	Géologie structurale et Géologie appliquée.
CAMUS		Physiol. vég. (3 ^e cycle).	FRANC	Biologie animale.
CASTAING		Physique générale.	SCHNELL	Botanique tropicale.
CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.	STOLKOWSKI	Physiologie générale.
MOYSE	T	Physiol. vég. (Orsay).	ACHER	Chimie biolog. (Orsay).
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).	BAUDOIN	Biologie animale (P.C.B.).
POSSOMPES	T	Zoologie.	BEAUMONT	Biol. animale (S.P.C.N.).
PULLMANN		Chimie théorique.	FLAMONT	Géophysique Ionosphère.
TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.	BOUBREAU	Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
TONNELAT		Biol. physico-chimique.	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
VILLE	T	Économétrie.	DURAND-DELGA ...	Géologie.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).	FRÉON	Chimie (P.C.B.).
DODÉ	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).	HELLER	Physiologie végétale.
FREYMAN	T	Physique générale.	TORTRAT	Calcul des probabilités.
GUINOCHET	T	Biol. vég. (Orsay).	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	MAGNAN	Physique (M.P.C.).
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	M ^{lle} FOURCROY ...	Biol. végétale (S.P.C.N.).
ARNOULT	T	Electronique.		
CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay)		
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).		
DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).		
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.		
G. LUCAS	T	Géologie.		
ALLARD		Chimie physique.		

Secrétaire Général C. MONIER

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud, et en liaison avec le Laboratoire d'Electronique de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur Grivet à qui nous sommes particulièrement heureux d'exprimer notre profonde gratitude, pour l'intérêt et le soutien permanents qu'il nous a manifestés.

Nos plus sincères remerciements vont également à Mlle Berthet, qui nous a initié à l'étude de la Résonance en ondes centimétriques ; à M. Hervé et aux chercheurs du Laboratoire d'Electronique, à M. Viovy, et nos collègues de l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud, qui nous ont toujours aidé de leurs conseils ; au personnel des Laboratoires de l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud, qui a mis toute sa compétence à notre service.

M. le Professeur J.-L. Bernard nous a fourni des échantillons d'oxyde tétravanadique. M. Piganiol, alors directeur d'un centre de recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, MM. Vallet, Viplair, Duchêne, Gautron, ingénieurs dans ce centre, nous ont aimablement prêté leurs concours, pour la préparation de produits chimiques et pour les irradiations aux rayons γ . Nous les prions de trouver ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE ET SON APPLICATION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES ⁽¹⁾

Par JEAN ROCH

INTRODUCTION

L'étude de la résonance paramagnétique électronique a bénéficié, au cours de ces dernières années, des progrès considérables accomplis dans les différents domaines de l'électronique et, en particulier, en hyperfréquences. Elle est ainsi susceptible de fournir une contribution appréciable à l'étude de nombreux phénomènes physico-chimiques faisant intervenir, à un moment quelconque de leur évolution, des groupements paramagnétiques :

- évolution de corps paramagnétiques donnant des substances inertes ;
- formation de radicaux libres intermédiaires dans certaines réactions ;
- irradiations de nombreuses substances, etc.

C'est avec l'intention de contribuer à de telles études que nous avons construit un spectromètre à R. P. E., dans la bande des 3 cm, puis amélioré sa sensibilité après l'étude de quelques paramètres importants.

Certains problèmes posés par les catalyseurs au vanadium nous ont conduit à l'étude du sulfate de vanadyle et des oxydes de vanadium, qui ont sur les catalyseurs l'avantage d'être des composés définis. Enfin, nous avons envisagé l'action du rayonnement γ sur quelques substances telles que verre, plexiglas, chlorure de polyvinyle.

(¹) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le octobre 1960 devant la Commission d'examen.

Les résultats obtenus avec les composés du vanadium nous ont incité à effectuer une comparaison entre susceptibilité transversale HF, déterminée par la R. P. E. et susceptibilité longitudinale statique ; c'est ainsi que nous avons été conduit à la mesure des susceptibilités de quelques corps paramagnétiques en fonction de la température.

Le plan de notre exposé sera le suivant :

Chapitre premier. — Principe de la résonance paramagnétique.

Chapitre II. — Détection de la R. P. E.

Chapitre III. — Réalisation du spectromètre à R. P. E.

Chapitre IV. — Mesure de susceptibilités longitudinales statiques.

Chapitre V. — Etude de quelques sels et oxydes de vanadium.

Chapitre VI. — Etude de quelques substances irradiées.

CHAPITRE PREMIER

Principe de la résonance paramagnétique électronique.

Historique. — La résonance paramagnétique électronique (ou R. P. E.) a été observée pour la première fois par Zavoïsky (1945-1946) en U. R. S. S. Cette découverte a été suivie d'un rapide développement, tant au point de vue des techniques que de celui des applications physico-chimiques, où la R. P. E. vient confirmer et préciser les résultats acquis par l'étude du paramagnétisme statique.

Caractéristiques des substances paramagnétiques. — On rencontrera la R. P. E. dans les substances dont atomes, molécules ou ions possèdent un moment angulaire résultant non nul, donc un moment magnétique. Un champ magnétique extérieur crée un dédoublement par effet Zeeman des niveaux d'énergie et les transitions de R. P. E. se situent entre les sous-niveaux magnétiques ainsi formés ; elles correspondent aux règles de sélection : $\Delta J = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta M_J = \pm 1$. On rencontrera ce phénomène, non seulement dans les corps contenant un atome ou ion à couche incomplète (groupe des terres rares, métaux de transition), mais aussi chaque fois que la substance contiendra des électrons célibataires, même si, au point de vue statique, ce paramagnétisme est caché par le diamagnétisme des atomes environnants (radicaux libres, défauts de cristaux).

Enfin les corps paramagnétiques se distinguent des ferro et antiferro-

magnétiques par le faible couplage existant entre ces moments, d'où il résulte une largeur de raie plus faible : par exemple, 2,7 gauss pour le diphenyl-picryl-hydrazyl (radical libre), 100 gauss pour le sulfate de vanadyle (paramagnétique), contre 500 et 1 000 gauss dans certaines ferrites.

Condition de résonance. — Un niveau J est scindé, en présence d'un champ magnétique, en différents sous-niveaux correspondant aux variations d'énergie :

$$\Delta E = M_J g \beta H_0$$

où M_J est le nombre quantique magnétique, pouvant varier de $+J$ à $-J$ par valeurs entières ou demi-entières.

β est le magnéton de Bohr.

g est un facteur dépendant de la nature du moment résultant, valant 1 pour un moment purement orbital, 2,0023 pour un moment de spin pur (cas en particulier des radicaux libres et des centres F), des valeurs plus ou moins complexes dans les autres cas. Si le couplage obéit aux règles de Russel Saunders, on peut exprimer g en fonction des nombres quantiques définissant le niveau :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Les transitions permises en R. P. E. correspondant à la règle de sélection $\Delta M_J = \pm 1$, la condition de résonance, entre le champ statique H_0 et la fréquence ν_0 du champ $r.f.$ est donc :

$$h\nu_0 = g\beta H_0$$

que l'on peut exprimer en valeurs numériques :

$$\nu_0 \text{ MHz} = 1.4 g H_0 \text{ gauss.}$$

Cette condition de résonance indique les valeurs relatives pour lesquelles l'interaction entre le champ $r.f.$ et la substance est la plus forte, en l'absence de tout autre effet que la présence du champ directeur H_0 . Mais différentes circonstances interviennent pour rendre le phénomène plus complexe, en multipliant le nombre de raies élémentaires d'une part, en donnant une certaine « largeur » à ces raies, d'autre part.

Structure des raies. — Les électrons responsables de la R. P. E. ne sont pas libres, mais situés au voisinage d'un ou plusieurs noyaux atomiques, au sein d'une substance amorphe ou cristallisée. Le champ cristallin, de nature électrostatique, d'intensité variable, dont la symétrie est déterminée par la nature de la maille cristalline, peut provoquer une décomposition des niveaux, faisant apparaître une structure fine (groupe du fer, terres rares). Les noyaux caractérisés par le nombre

quantique I, créent un champ magnétique local pouvant prendre $2I + 1$ valeurs différentes, d'où résulte une structure hyperfine avec $2I + 1$ raies régulièrement espacées et dont l'amplitude relative peut être calculée d'après la probabilité d'existence des noyaux dans les états correspondants.

Largeur de raie. — Différentes actions perturbatrices interviennent pour élargir les niveaux d'énergie et, par suite, la raie de transition. Ce sont :

- l'interaction spin réseau caractérisée par le temps de relaxation T_1 ;
- l'interaction spin-spin caractérisée par le temps de relaxation T_2 ;
- l'interaction d'échange, due au recouvrement des orbitales de différents électrons et qui provoque un rétrécissement de la raie.

A ces causes intrinsèques au phénomène vient s'ajouter une largeur instrumentale pouvant provenir d'une inhomogénéité du champ ou du recouvrement des structures.

Représentation du phénomène par une susceptibilité transversale (7). — Les résultats énumérés jusqu'ici font appel à une description du phénomène à l'échelle microscopique du moment électronique. Il est possible de se représenter macroscopiquement l'interaction de la substance paramagnétique et de l'énergie $r.f.$

Définition de la susceptibilité transversale. — Soit un échantillon soumis à un champ directeur H_0 , un champ $r.f.$ de pulsation ω , perpendiculaire à H_0 et d'amplitude ($2H_1$) (nous prenons la notation $2H_1$ de façon à pouvoir décomposer ce champ sinusoïdal en deux composants circulaires d'amplitude H_1).

Il prend un moment dont la valeur en projection dans un plan perpendiculaire à H_0 est $2M_1$.

On peut définir une susceptibilité transversale $r.f.$, notée χ_1 , par la relation :

$$2M_1 = \chi_1(2H_1).$$

Cette définition est absolument analogue à celle utilisée pour les susceptibilités longitudinales statiques et l'on a, d'ailleurs, pour la composante du moment parallèle à l'axe oz qui porte le champ directeur H_0 :

$$M_{||} = \chi_{||}H_0.$$

La susceptibilité transversale $r.f.$ ainsi définie jouit d'un certain nombre de propriétés analogues à celles de la susceptibilité longitudinale statique, mais s'en distingue essentiellement par des phénomènes de saturation.

Susceptibilité complexe. — χ_1 ainsi défini est un nombre complexe qui peut être mis sous la forme :

$$\chi_1 = \chi_1' + j\chi_1''$$

où χ_1' et χ_1'' sont des fonctions de H_0 et ω . En général d'ailleurs pour l'étude de la R. P. E. (soit en théorie, soit en pratique), on maintient l'une de ces variables fixe (H_0 ou ω) et $\chi_1'\chi_1''$ ne sont des fonctions que d'une seule variable.

χ_1' correspond à la dispersion, c'est-à-dire à la variation de $|M_1|$ avec H_0 et ω .

χ_1'' correspond à l'absorption. L'énergie moyenne du moment dans ce système de champs varie, il y a absorption, à partir de l'onde incidente $r.f$, d'une puissance $P = \frac{1}{2} \omega (2H_1)^2 \chi_1''$.

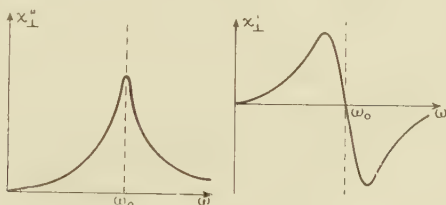


Fig. 1. — χ_1' et χ_1'' en fonction de ω .

Loi de Curie. — Nous verrons que les fréquences employées pour le champ $r.f$ sont au maximum de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} hertz, en tout cas bien inférieures aux fréquences des chocs dus à l'agitation thermique. Il s'ensuit que, quand on étudie l'effet de la température, la variation de polarisation magnétique est bien trop lente pour entrer en ligne de compte, c'est-à-dire que χ_1 peut être considéré comme statique vis-à-vis des chocs thermiques et traité comme la susceptibilité longitudinale. La variation en fonction de la température est donc la même :

$$\chi_1 = \frac{N}{3kT} \mu^2,$$

N , nombre de moments par gramme ou par centimètre cube suivant que χ_1 se rapporte à l'unité de masse ou de volume,
 μ = moment magnétique élémentaire.

C'est l'expression de la loi de Curie, qui indique un procédé pour augmenter la sensibilité de la méthode de R. P. E., refroidir le plus possible, en pratique opérer chaque fois que ce sera possible à la température de l'azote liquide, sinon de l'hydrogène ou de l'hélium.

Relations de Kramers-Kronig. — Ces relations entre dispersion et absorption nécessitent une seule hypothèse : l'équation différentielle reliant $\vec{M}$ et $\vec{H}$ est linéaire. Elles s'écrivent, avec χ_1' et χ_1'' fonction de ω seul (champ magnétique directeur H_0 constant) :

$$\chi_1'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \chi_1''(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

$$\chi_1''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \chi_1'(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

où ω_0 est la pulsation correspondant à la fréquence de résonance.

Saturation. — C'est ici qu'apparaît la distinction essentielle entre les susceptibilités longitudinale et transversale. Alors que pour la susceptibilité statique, il est exceptionnel de rencontrer la saturation, sauf aux basses températures, celle-ci apparaît lorsqu'on étudie la susceptibilité $r.f$ pour une valeur du champ $r.f$ H_1 , très variable d'un produit à un autre et suivant l'état physique (solide ou liquide) de l'échantillon.

On peut avoir une image classique, mais très simplifiée, de cette saturation, en assimilant le moment électronique à un gyroscope aimanté. Au lieu de considérer une multitude de tels gyroscopes élémentaires, pour introduire les temps de relaxation T_1 et T_2 , temps nécessaires pour que les gyroscopes, dont les positions en l'absence de champ sont réparties au hasard, précèdent autour du champ directeur $\vec{H}_0$ ($M_{||} = M_0$, mais $M_{\perp}$ est nul statistiquement), puis se rangent en projection dans le plan perpendiculaire ($M_{||} = M_0$, $M_{\perp} \neq 0$), on peut utiliser la théorie de Bloch, afin d'obtenir les relations :

$$\chi_1' = \frac{1}{2} \chi_{||} \omega_0 T_2 \frac{T_2(\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

$$\chi_1'' = \frac{1}{2} \chi_{||} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

avec :

$$\gamma = \frac{\omega_0}{H_0} = g \frac{e}{2mc}$$

Ces équations traduisent bien l'aspect du phénomène. En particulier, dans le domaine linéaire ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ négligeable), χ_1'' est une courbe en cloche du type de Lorentz et dont la demi-largeur à mi-hauteur est $\Delta\omega = \frac{1}{T_2}$ (ou encore transposé en champ magnétique $\Delta H_0 = \frac{1}{\gamma T_2}$). D'autre part, on peut définir le « seuil de saturation » comme la valeur de H_1 pour laquelle $\chi_1''(\omega_0)$ est divisé par 2, c'est-à-dire :

$$H_1 = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}} = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1}} \frac{1}{\sqrt{\gamma T_2}}$$

Enfin ces équations restent valables si H_0 (ou ω_0) au lieu d'être fixés, varient en fonction du temps, à condition que le temps τ mis à balayer la raie soit très supérieur aux temps de relaxation ($\tau \gg T_1 \gg T_2$). C'est le principe du « balayage lent » de la raie, qui est le mode de détection le plus utilisé.

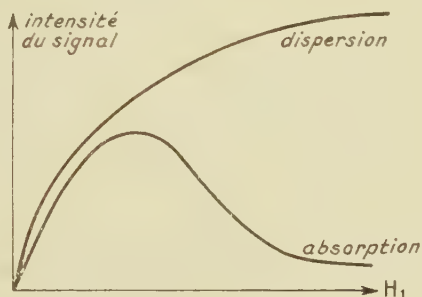


Fig. 2. — Saturation de χ_1'' .

CHAPITRE II

Détection de la résonance paramagnétique électronique.

Choix de la fréquence. — Pour cette discussion, nous allons considérer le cas simple et assez fréquent (radicaux libres en particulier) d'une résonance de spin, c'est-à-dire g très voisin de 2. La condition de résonance est alors :

$$\nu_0 \text{ MHz} = 2,8 H_0 \text{ gauss.}$$

Exemples numériques :

$H_0 = 0,2 \text{ gauss}$
composante horizontale
du champ magnétique terrestre
 $H_0 = 10 \text{ gauss}$
 $H_0 = 3\,000 \text{ gauss}$

$\nu_0 \simeq 600 \text{ kHz}$
moyenne fréquence

$\nu_0 \simeq 30 \text{ MHz}$
haute fréquence
 $\nu_0 \simeq 9 \text{ kmHz}$
hyperfréquences bandes X
(ondes centimétriques)

Pour justifier le choix de la fréquence utilisée, nous allons montrer que la sensibilité de la méthode croît comme le carré de la fréquence de résonance.

En effet, entre les deux sous-niveaux magnétiques considérés, peu-

vent exister des transitions d'excitation (absorption de l'onde $r.f$) ou d'émission, en nombres proportionnels aux populations des deux niveaux. On observe en définitive des transitions d'absorption dont le nombre dépend de la différence de population, donnée par la formule de Langevin-Brillouin :

$$\Delta N = \frac{N}{2J + 1} \cdot \frac{h\nu}{kT}.$$

De plus, l'énergie entre les deux sous-niveaux est $h\nu$; l'énergie totale absorbée est donc proportionnelle à $(h\nu)^2$.

Une autre raison intervient d'ailleurs. En choisissant $\nu_0 = 30$ MHz, nous aurions un champ directeur de 10 gauss et il serait impossible d'étudier des raies de largeur supérieure à 10 gauss, cas fréquent dans les études que nous avons effectuées.

Nous avons donc choisi de monter un spectromètre dans la bande X des hyperfréquences, correspondant à une longueur d'onde de l'ordre de 3 cm et une fréquence pouvant varier de 9 à 10 000 MHz environ.

Aperçu des méthodes non radioélectriques. — On peut classer tout d'abord les méthodes de détection en deux grandes catégories, les unes étudiant la modification de la substance, les autres faisant intervenir la modification subie par l'onde radioélectrique.

Nous ne ferons que citer les principales méthodes entrant dans la première catégorie, car elles font appel à des techniques entièrement différentes de celles que nous utiliserons. Ce sont :

- les méthodes calorimétriques ;
- les méthodes de jet (ou cinétiques) dont le principe est une application directe de l'expérience de Stern et Gerlach (Rabi, 1930-1938).

Méthodes radioélectriques. — La substance paramagnétique à étudier est placée dans un circuit résonant en un point où le champ magnétique H_P est maximum. Le tout est placé dans le champ directeur H . Si on accorde la cavité en absence de résonance, on peut la caractériser par son admittance :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{Q}{L\omega}.$$

En présence de la substance placée dans les conditions de résonance, celle-ci devient :

$$Y = G(1 - j4\pi kQ\chi).$$

k est un coefficient appelé coefficient de remplissage, qui permet de tenir compte du fait que la substance ne remplit pas en général la cavité entière.

χ est la susceptibilité transversale complexe $\chi_{\perp}$. Nous ne préciserons plus par la suite $\chi_{\perp}$, sauf lorsqu'il pourrait y avoir confusion.

Q est le coefficient de surtension du circuit.

On introduira Y_0 , l'admittance caractéristique de la ligne conduisant au circuit et $\alpha = \frac{Y_0}{G}$ coefficient de couplage du circuit à la ligne, pour évaluer le coefficient de réflexion du circuit :

$$\Gamma = \frac{Y_0 - Y}{Y_0 + Y} = \frac{\alpha - 1 + j4\pi kQ\chi}{\alpha + 1 - j4\pi kQ\chi}.$$

Il y a donc production d'ondes stationnaires dans la ligne et la mesure du TOS et de la position des maxima et minima permettrait l'étude de χ . Mais on disposerait d'un signal faible et il est préférable d'utiliser un dispositif de couplage permettant de recueillir la plus grande partie de la puissance réfléchie (fig. 3).

Si P_0 est la puissance incidente, la puissance reçue par le détecteur sera de la forme :

$$P = AP_0\Gamma\Gamma^*$$

où A est un coefficient dépendant du système assurant le couplage. En exprimant

$\chi = \chi' + j\chi''$ et en supposant les termes en χ'^2 et χ''^2 négligeables, ce qui est en général le cas, sauf pour α voisin de 1, on obtient l'expression de la puissance détectée :

$$P = AP_0 \left[\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \right)^2 + 16\pi kQ\chi'' \frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3} \right].$$

Le détecteur travaillera en général dans la région quadratique de sa caractéristique. Le signal reçu sera proportionnel à P . En réalité, il faudra ajouter un terme P' correspondant au bruit de l'ensemble détecteur.

Cette formule fait apparaître les trois termes suivants :

— un terme signal $AP_0 \times 16\pi kQ \frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3} \chi''$ qui permet l'étude de l'absorption (on pourrait mettre en évidence la dispersion avec un circuit désaccordé) ;

— un terme bruit proportionnel à la puissance de la source $r.f$ $AP_0 \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \right)^2$ (bruit de fond dû au générateur et au cristal) ;

— un terme bruit indépendant de la puissance $r.f$ P' (en provenance de la détection).

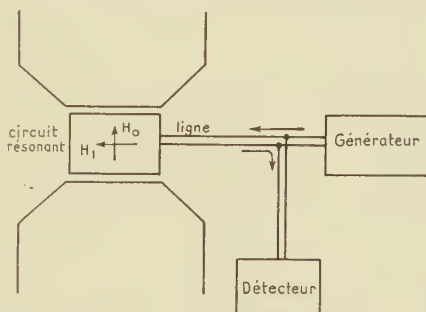


Fig. 3. — Couplage directif.

Discussion de la sensibilité. — Pour discuter la relation donnant le signal détecté et qui s'écrit :

$$P = AP_0 \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \right)^2 + AP_0 16\pi k Q \chi'' \frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3} + P',$$

nous devons distinguer deux cas, suivant que l'on peut admettre ou non que χ'' est indépendant de P_0 , c'est-à-dire que l'on est dans la région linéaire ou dans le domaine de saturation de l'absorption.

Domaine linéaire (13). — a) Si le bruit de fond dû au générateur est négligeable par rapport au signal, on aura intérêt à augmenter ce dernier, pour pouvoir négliger entièrement le bruit de fond dû au détecteur. Il faudra donc avoir :

la puissance incidente aussi grande que possible ;

le coefficient $kQ \frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3}$ maximum.

On rendra Q maximum en choisissant un bon circuit résonant. Il ne sera pas toujours possible de jouer sur k car le coefficient de remplissage est souvent déterminé par la nature et les dimensions de l'échantillon. Enfin l'étude de la fonction $\frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3}$ montre la présence de 2 maxima pour $\alpha = 2 \pm \sqrt{3}$.

b) Si le bruit de fond dû au générateur est prépondérant par rapport à celui du système détecteur, il est bien évident que l'augmentation de P_0 n'apportera aucun avantage. Il faut donc, dans ce cas, considérer le rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ qui est proportionnel à $kQ \frac{\alpha}{\alpha^2 - 1}$. Et l'on devrait choisir, avec k et Q maximum, $\alpha = 1$. Mais ceci est un cas limite et si $\alpha = 1$, nos hypothèses ne sont plus valables. Le bruit dû au klystron tend vers 0 et ne peut plus être supérieur au bruit du récepteur. Les mesures montrent que dans ce cas il faut composer les bruits dus au klystron et au récepteur.

Approche de la saturation. — Dans ce deuxième cas, les conclusions du paragraphe précédent, concernant les fonctions de α , restent valables. Seules sont à revoir celles concernant la puissance incidente P_0 .

a) Si le bruit dû au générateur est négligeable, il faut rendre maximum la quantité $P_0 \chi''$ proportionnelle à $\eta_1 = \frac{H_1^2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$ à la résonance. Lorsque H_1 augmente, avec la puissance incidente, on atteint une valeur asymptotique $\frac{1}{\gamma^2 T_1 T_2}$. Il y a donc intérêt à accroître P_0 , mais à partir d'une certaine valeur, le gain sur le signal est faible.

b) Si le bruit du générateur est prépondérant, P_0 n'intervient plus. Le rapport signal/bruit est proportionnel à χ'' soit à $\eta_2 = \frac{1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$ qui s'annule pour H_1 infini.

En conclusion, nous devons, lors de la construction du spectromètre, réaliser les conditions suivantes :

- fort coefficient de surtension Q (choix du circuit résonant) ;
- adaptation du coefficient de couplage α (adaptation de la cavité) ;
- diminution du bruit (détection synchrone en BF, puis FI) ;
- adaptation de la puissance incidente.

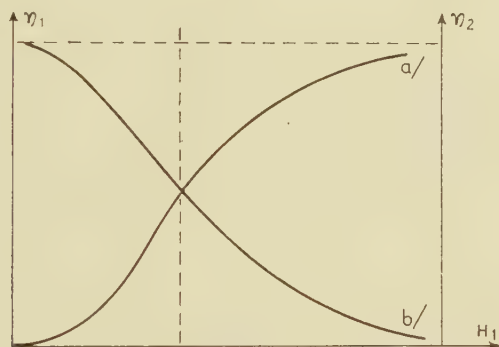


Fig. 4. — Influence de la puissance, dans le cas de la saturation.

- a) Si le bruit dû au générateur est négligeable.
 b) Si le bruit dû au générateur est prépondérant.

Balayage de la raie. — Nous avons vu comment, pour un couple de valeurs (H, ω) , la puissance détectée permettait de connaître le coefficient d'absorption χ'' . Pour tracer la courbe d'absorption il existe alors deux possibilités :

- maintenir le champ magnétique directeur constant et faire varier la fréquence du générateur, de part et d'autre de la valeur correspondant à la condition de résonance ;
- maintenir la fréquence constante, soit ω_0 fixe et faire varier le champ magnétique de part et d'autre de la valeur H_0 définie par cette même relation. On choisit en général cette dernière solution comme étant plus commode. Il est facile de voir, en effet, que la modification de fréquence nécessite le plus souvent un réajustement du circuit résonnant contenant la substance, celui-ci devant toujours rester accordé.

Tracé point par point. — Pour des signaux suffisamment intenses et des raies assez larges il est possible de déterminer, pour chaque valeur du champ H , l'intensité du signal détecté et de tracer ainsi, point par point, la courbe de résonance. Ceci est peu utilisé en R. P. E., les conditions initiales n'étant que fort rarement satisfaites.

Tracé à l'oscillographe cathodique. — On superpose à un champ magnétique fixe H'' un champ alternatif BF de fréquence N' , d'amplitude H' . Le champ directeur varie donc au cours du temps, très lentement par rapport aux fréquences intervenant dans le phénomène de résonance (fréquence de précession, chocs thermiques, temps de relaxation) :

$$H = H'' + H' \sin 2\pi N' t.$$

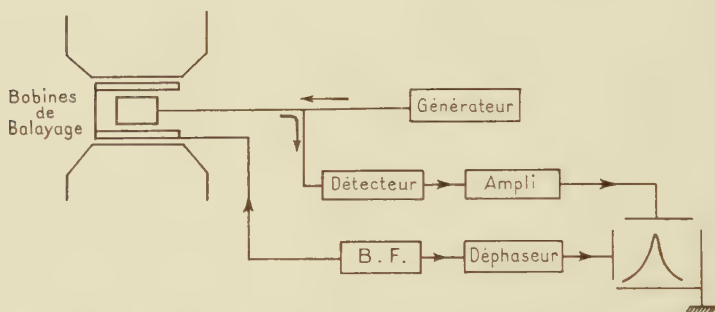


Fig. 5. — Tracé de la courbe d'absorption à l'oscillographe.

Le signal reçu est donc modulé à la fréquence $2N'$ et son amplitude suit la courbe d'absorption ; le signal convenablement amplifié est envoyé sur les plaques de déflexion verticale d'un oscillographe, tandis que la déviation horizontale est assurée par une tension de fréquence N' convenablement déphasée. Il est ainsi possible d'étudier sur l'écran ou de photographier la courbe d'absorption. On peut faire varier indépendamment la valeur moyenne du champ magnétique et la largeur explorée. Mais l'amplificateur doit, sous peine de déformation de la courbe, posséder une large bande passante et il s'ensuit un bruit assez important. De plus, l'amplitude H' doit être supérieure à la largeur de la raie étudiée et il est difficile d'obtenir, sans vibration, des amplitudes H' de plus d'une centaine de gauss. En conclusion, cette méthode, rapide et simple, sera réservée à des raies assez intenses et étroites.

Détection synchrone. — Si le champ magnétique directeur, constitué comme précédemment, varie très faiblement autour de la valeur H'' , il va en résulter un signal alternatif à la même fréquence N' et dont

l'amplitude sera, en première approximation (pour H' très faible devant la largeur de raie) proportionnelle à la dérivée de la courbe d'absorption comme le montre la figure 6.

On pourra amplifier ce signal grâce à un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence N' ; puis, dans un détecteur synchrone, on le détectera par rapport à un signal de référence de fréquence N' ; le bruit sera considérablement réduit, grâce à la faible bande passante de l'amplificateur sélectif et à la constante de temps du détecteur synchrone.

On obtient donc un signal continu proportionnel à la dérivée de la courbe d'absorption. En modifiant très lentement par rapport à la fréquence N' et à la constante de temps du détecteur la valeur moyenne H'' , de part et d'autre de la résonance H_0 , on peut obtenir grâce à un inscripteur le tracé de cette dérivée.

Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle demande pour un tracé un temps de l'ordre de plusieurs minutes, ce qui impose donc :

- une grande stabilité dans le temps du montage ;
- une concentration de centres paramagnétiques constante ou ne variant que très lentement avec le temps.

En particulier, il sera difficile de l'utiliser pour des études de cinétique.

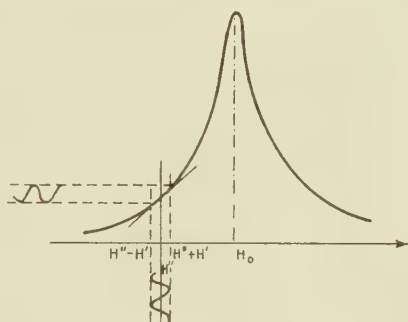


Fig. 6. — Forme du signal en détection synchrone.

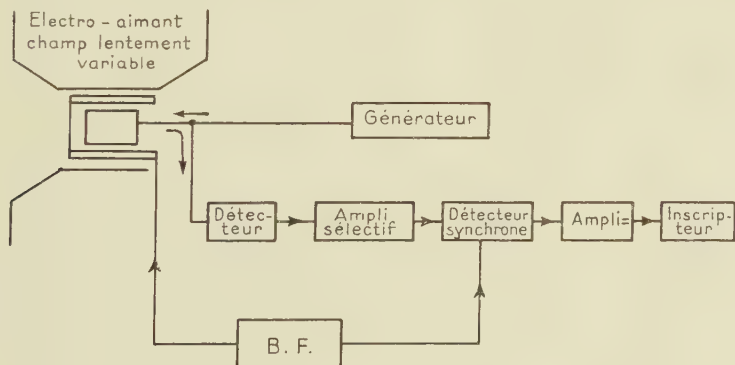


Fig. 7. — Tracé de la dérivée de la courbe d'absorption en détection synchrone.

Conclusion. — En conclusion et en excluant le cas du tracé point par point peu utilisé, nous disposerons de deux types d'appareillage répondant à des caractéristiques et des emplois différents :

— le tracé à l'oscillographe, pour des raies assez intenses, de largeur faible ou moyenne (≤ 30 gauss) ;

— la détection synchrone, de meilleure sensibilité, convenant même à des raies très larges, mais ne s'appliquant qu'à des substances paramagnétiques stables.

CHAPITRE III

Réalisation du spectromètre à R. P. E.

Nous avons construit tout d'abord un spectrographe du type classique décrit par Mlle Berthet (2) et M. Uebersfeld (21), avec cependant

quelques modifications, surtout dans la conception de la cavité et de son couplage au guide. Puis nous avons cherché à perfectionner cet appareillage, et à augmenter sa sensibilité, en particulier en utilisant une détection synchrone.

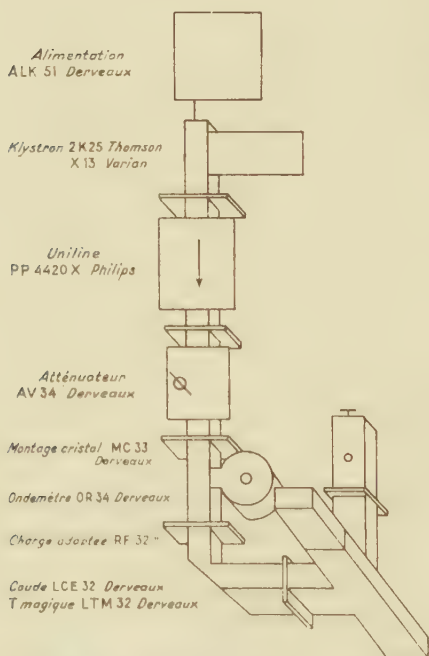


Fig. 8. — Ensemble du générateur dans la bande X.

Appareil initial. — Le bloc diagramme de celui-ci correspond à la figure 5. Il comprend les éléments suivants :

Éléments hyperfréquences. — Le générateur est un klystron fonctionnant dans la bande X, deux modèles ayant été utilisés concurremment :

— type Thomson-Houston 2 K 25 dans un montage klystron adaptable Derveaux,

— type Varian X 13 à sortie directe sur guide.

Les diverses tensions nécessaires à l'alimentation de ces

tubes sont fournies, respectivement, par des alimentations stabilisées Derveaux et Ferisol. La puissance de sortie peut atteindre 40 mW, mais est le plus souvent voisine de 20 mW.

Un guide d'onde unidirectionnel à ferrite (« uniline ») Philips assure le découplage du klystron vis-à-vis de la charge. Enfin un atténuateur variable et un ondemètre à cavité cylindrique Derveaux complètent ce générateur (fig. 8).

Le *détecteur* est constitué par un cristal Sylvania IN 23 C, dans une monture cristal Derveaux ou Philips. Ce détecteur travaillant presque toujours à faible niveau, nous pouvons admettre que le signal est proportionnel à la puissance HF reçue (2).

En ce qui concerne le *système de couplage directif* permettant d'envoyer la puissance HF sur la cavité, d'une part, et de recueillir la puissance HF réfléchie par cette cavité d'autre part, nous avons expérimenté les deux systèmes proposés par Mlle Berthet et M. Uebersfeld, c'est-à-dire un T magique (Derveaux), ou un coupleur directif à 6 dB. (Amp), et nous avons constaté un résultat équivalent, à la valeur numérique près du coefficient A introduit précédemment et qui vaut $\frac{1}{4}$ pour le T magique, $\frac{3}{16}$ pour le coupleur directif 6 dB.

Nous avons utilisé différentes *cavités*, du type TE₁₀₂, constituées par une portion de guide rectangulaire standard, en cuivre ou laiton, et différant entre elles par la constitution des deux cloisons isolant cette portion de guide (fig. 9).

— L'extrémité située du côté du générateur doit permettre le couplage de la cavité au guide. Il est possible, soit de souder une plaquette de cuivre dans laquelle est percé le diaphragme de couplage, soit de serrer le dit diaphragme entre deux brides à piège (ce qui permet, en modifiant le diamètre d de ce diaphragme, de faire varier le coefficient de couplage α).

— L'extrémité opposée au fond de la cavité, peut être soudée, ou constituée par un piston de court-circuit réglable, ce qui permet d'amener la cavité à la résonance, pour une fréquence quelconque.

Nous avons mesuré le coefficient de surtension de ces cavités de la façon suivante : le klystron est modulé en fréquence de façon à couvrir le mode. La cavité est utilisée comme discriminateur. Le signal fourni par le cristal détecteur, fonctionnant en détection quadratique, est envoyé sur un oscillographe, où s'inscrit la courbe $p = f(N)$. Puis on modifie l'accord de l'ondemètre de façon que son pic de résonance, beaucoup plus aigu que celui de la cavité, se place à mi-hauteur de la courbe de résonance, d'un côté, puis de l'autre. Il reste à utiliser la courbe d'étalonnage de l'ondemètre et la formule $Q = \frac{N}{\Delta N}$.

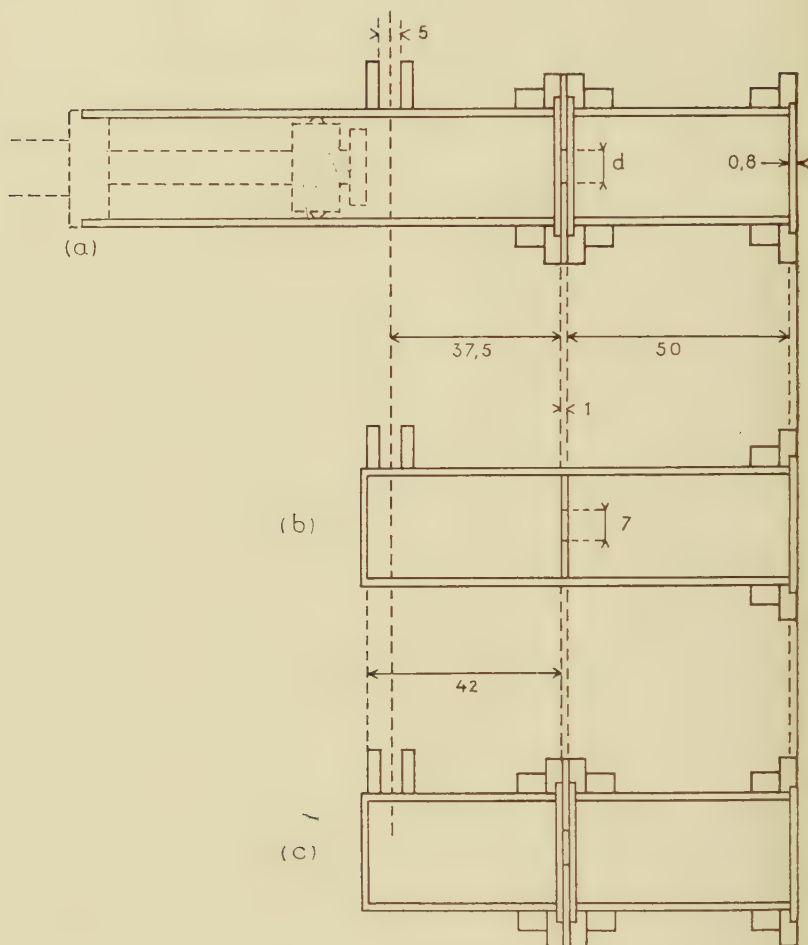


Fig. 9. — Schéma des cavités ;
guide RG 52/U ; brides UG 40/U.

Les résultats obtenus, pour un même diaphragme de diamètre 7 mm, ont été les suivants (13) :

cavité	(a)	(b)	(c)
fond.	piston cc	soudé	soudé
diaphragme.	variable	soudé	variable
Q	1 150	1 180	1 490

Le calcul théorique (11) du facteur de surtension d'une telle cavité donne une valeur de l'ordre de 3 000, sur laquelle il faut admettre une chute de 20 p. 100 due à l'état de surface. On devrait donc pouvoir atteindre la valeur de 2 500 environ. Les écarts sont dus, d'une part à la présence du tube support du produit, d'autre part à la nature du fond et du diaphragme, enfin à l'état de la surface qui n'est pas dorée.

Montages électroniques. — Nous avons choisi, pour des questions de commodité, une fréquence *BF* de balayage de 50 Hz (secteur) ou de 400 Hz (alternateur entraîné par moteur triphasé). Un autotransformateur permet de fournir aux bobines de balayage un courant variant de 0 à 150 mA, correspondant à des amplitudes de balayage continûment variables entre 0 et 400 gauss.

Un deuxième autotransformateur, suivi d'un déphaseur du type RC, permet le balayage horizontal de l'oscillographe Ribet-Desjardins type 267. Le déphaseur est nécessaire pour assurer un balayage en phase avec les variations du champ magnétique, donc une superposition des signaux de R. P. E. à l'aller et au retour du spot.

L'amplificateur *BF* à large bande comprend :

— un préamplificateur à deux étages, constitués par deux $1/2$ ECC 83. Afin d'éliminer au maximum le ronflement de ces deux tubes on utilise une haute tension stabilisée (qui permet d'autre part un gain constant) et surtout un chauffage des tubes en continu : batterie d'accumulateurs au plomb 6 V-90 Ah tout d'abord, puis alimentation continue stabilisée à transistors, 6 V-5 A,

— l'amplificateur vertical alternatif de l'oscilloscope Ribet-Desjardins 267.

L'amplification maximum pouvant être atteinte est de 1 600 pour l'amplificateur de l'oscilloscope, 700 pour le préamplificateur, avec un bruit de fond ramené à l'entrée de l'ordre de 20 μ V, dans les conditions d'emploi (impédance d'entrée 25 ohms).

Électroaimant. — Nous utilisons un électroaimant Beaudoin type 107, avec des pièces polaires planes de diamètre 11 cm, et un entrefer de l'ordre de 6,5 cm. Il est alimenté par une batterie de 150 V-400 Ah par l'intermédiaire de rhéostats. L'étalonnage en a été effectué, soit à l'aide d'un fluxmètre, soit en utilisant la résonance du diphényl-picrylhydrazyl (D. P. P. H.). Par exemple, le champ de 3 400 gauss correspondant à la résonance pour la fréquence de 9 625 MHz est obtenu avec une intensité de courant de 5,4 A.

A cet électroaimant il faut adjoindre des bobines de balayage. Nous avons utilisé tout d'abord des bobines extérieures aux pièces polaires, analogues à celles de l'électroaimant (diamètre 26 cm) fournissant 11 gauss/A. Mais il se produisait des vibrations mécaniques pour

les fortes largeurs de balayage, et nous les avons remplacées par des bobines solidaires de la cavité. L'étalonnage de ces bobines a été effectué :

- en courant continu avec un fluxmètre,
- en courant alternatif avec un voltmètre électronique,
- en mesurant la largeur de raie du D. P. P. H.,

un courant de 1 mA efficace fournit un balayage de largeur totale 2,7 gauss.

Enfin nous avons prévu de pouvoir loger cavité et bobines de balayage, dans des récipients parallélépipédiques isolés pouvant recevoir, soit de la neige carbonique ou de l'azote liquide (isolement en chlorure de polyvinyle soufflé) soit de l'huile chauffée jusqu'à 200° (isolement en amiante).

Essais à l'aide du D. P. P. H. — L'étude de la résonance du D. P. P. H. solide, a permis de vérifier les étalonnages, et de déterminer la sensibilité du montage. Il est encore possible de distinguer le signal du bruit de fond, sur l'écran de l'oscillographe ou sur une photo, pour un poids de 0,05 mg de D. P. P. H., ce qui correspond sensiblement à $7 \cdot 10^{16}$ centres actifs.

L'étude de solutions liquides dans le benzène, ou solides dans le plexiglas, a permis de retrouver les résultats annoncés par Mlle Berthet (2).

Étude de la sensibilité en fonction du diaphragme de couplage. — Nous avons vu (p. 1410) comment la sensibilité dépendait du coefficient de couplage α et du champ magnétique $r \cdot f H_1$. Un calcul rapide de l'ordre de grandeur de H_1 nous permettra tout d'abord de montrer que nous sommes dans le domaine linéaire, c'est à-dire que χ'' est indépendant de H_1 , donc de la puissance P_0 fournie par le klystron.

On peut appeler « seuil de saturation », la valeur de H_1 qui, à la résonance, divise χ'' par 2, soit :

$$H_s^2 = \frac{1}{\gamma^2 T_1 T_2}.$$

Pour le D. P. P. H., avec $T_1 = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $T_2 = 4,4 \cdot 10^{-8}$ et pour le sulfate de vanadyle que nous avons étudié : avec $\frac{1}{\gamma T_2} = \Delta H = 140$ gauss $T_1 \gg T_2$ on trouve respectivement H_s de l'ordre de 2,5 et 20 gauss.

On peut déterminer la relation entre le champ $r \cdot f H_1$, existant dans la cavité, au lieu où l'on place l'échantillon (c'est la moitié de la valeur maximale du champ magnétique dans la cavité, car H_1 est une composante circulaire), et la puissance P'_0 fournie par la source à l'entrée de la cavité.

La définition du facteur de surtension :

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie stockée}}{\text{énergie perdue par cycle}}$$

permet d'écrire :

$$P'_0 = \frac{N}{4Q(1 - \Gamma^2)} \iiint_v H^2 dv$$

soit pour une cavité TE₁₀₂ de dimensions $A = 2,32$ cm, $B = 1,02$ cm, $C = 4,2$ cm, de coefficient de surtension $Q = 1\,000$, avec le coefficient de couplage optimum $\alpha = 2 - \sqrt{3}$, et à la fréquence $N \simeq 9 \cdot 10^9$ Hz :

$$P'_0 = \frac{ABC}{8} \left[4 + \frac{C^2}{A^2} \right] N \frac{H_1^2}{Q(1 - \Gamma^2)}$$

de la forme indiquée par Feher (5) :

ou :

$$P'_{0 \text{ (mW)}} = 8\,750 H_1^2 \text{ (gauss)}$$

Pour une puissance de notre klystron de 20 mW, et un montage avec T magique, on a :

$$P'_0 = 10 \text{ mW}$$

d'où :

$$H_1 \simeq 0,034 \text{ gauss.}$$

Nous sommes donc bien loin de l'ordre de grandeur des champs pouvant correspondre au « seuil de saturation » (2 à 20 gauss). Ceux-ci demanderaient des puissances pouvant atteindre plusieurs dizaines de watts.

Dans le cas présent, où χ'' est indépendant de la puissance, il convient pour discuter de la variation de sensibilité avec le diaphragme de couplage de distinguer deux cas :

- a) bruit de fond négligeable, le signal varie comme $Q \frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3}$;
- b) bruit de fond prépondérant, le rapport signal/bruit varie comme :

$$Q \frac{\alpha}{\alpha^2 - 1}.$$

Nous avons pu vérifier expérimentalement les deux résultats en utilisant notre cavité à couplage variable (13). Les cas *a* et *b* sont réalisés respectivement avec des échantillons de 1,1 mg de D. P. P. H. ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mole) et une trace, non dosée, du même produit (moins de 0,1 mg). Les oscillogrammes obtenus sont agrandis, et on mesure, soit l'amplitude du signal, soit le rapport signal/bruit.

Nous avons déjà indiqué comment effectuer la mesure du coefficient de surtension Q .

Pour mesurer le coefficient de couplage α , on insère une ligne de mesure dans le montage, juste avant la cavité. Celle-ci est accordée, puis on mesure le taux d'onde stationnaire créé dans le guide, qui est égal à α^2 ou $\frac{1}{\alpha^2}$ suivant que sur le diaphragme, se trouve un maxi-

mum ou un minimum de tension.

Nous avons vérifié que la variation du diamètre d du diaphragme de couplage, qui influe sur la position du piston de court-circuit, ne modifie pratiquement pas le coefficient de remplissage k .

Les courbes de la figure 10 rassemblent tous les points expérimentaux, représentés par des croix ou des points cerclés suivant qu'ils correspondent au montage avec T magique ou avec coupleur directif.

On peut constater un excellent accord entre la théorie et l'expérience, sauf pour α voisin de 1, où les hypothèses simplificatrices (p. 1409) ne sont plus valables. En particulier :

— les deux montages, avec T magique ou coupleur directif, sont bien équivalents,

— il y a intérêt dans tous les cas à choisir un coefficient de couplage voisin de $2 \pm \sqrt{3}$, soit dans le cas de notre montage, un diaphragme de couplage de diamètre 7 ou 8,7 mm.

Essayons d'envisager l'action d'une augmentation de la puissance sur la sensibilité de l'appareil. Tout d'abord, χ'' reste indépendant de la puissance. L'amplitude du signal croît comme P_0 , tant que l'on reste dans la région quadratique du cristal, puis comme $\sqrt{P_0}$ dans la région linéaire. Mais le bruit dû au générateur et au cristal croît de la même façon, et par suite le rapport signal bruit doit peu varier, dès que le bruit dû au récepteur est faible devant celui dû au générateur et au cristal. A partir du seuil de saturation, le signal sera proportionnel à $\sqrt{P_0 \chi''}$ et présentera le phénomène de saturation. Dans ces conditions, il pourra être utile d'augmenter la puissance du générateur, mais à condition de diminuer le bruit de celui-ci (par exemple grâce à

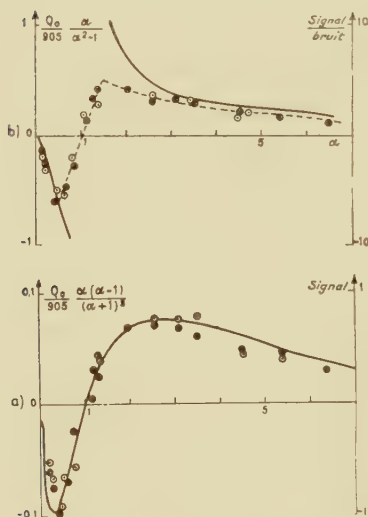


Fig. 10. — Variation de la sensibilité avec le coefficient de couplage α .

une stabilisation de fréquence). Nous avons pu, dans le domaine des puissances inférieures ou égales à 40 mW, vérifier expérimentalement ces données, en utilisant les mêmes échantillons de D. P. P. H. que précédemment. Nous constatons bien (fig. 11) que :

— pour une puissance inférieure à 1 mW environ sur le cristal détecteur (tension détectée 150 mV) la courbe donnant $\log$ (amplitude) en fonction de l'atténuation a une pente voisine de 1, c'est-à-dire que l'amplitude du signal est proportionnelle à la puissance,

— pour une puissance comprise entre 1 et 10 mW, l'amplitude est proportionnelle à $\sqrt{P_0}$,

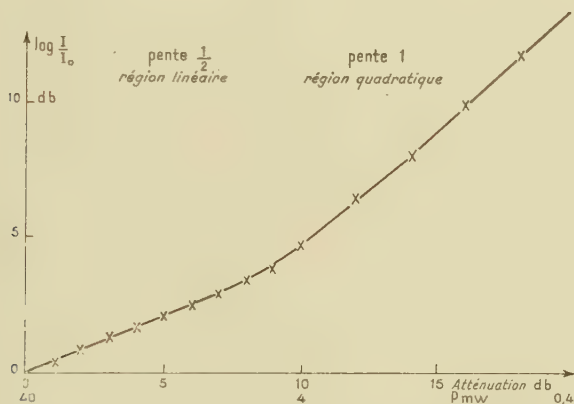


Fig. 11. — Variation de l'amplitude du signal en fonction de la puissance du klystron.

— le rapport signal/bruit est sensiblement constant pour des puissances supérieures à quelques milliwatts ; c'est-à-dire que dès ce moment c'est le bruit de fond proportionnel à la puissance (générateur et cristal) qui limite la sensibilité.

Détection synchrone. — Réalisation du montage. — Le bloc-diagramme correspondant est représenté figure 7. Seule diffère, par rapport au montage précédent, la partie électronique. Elle comprend :

a) une source de tension alternative choisie à la fréquence de 400 Hz, fournie par un alternateur à excitation, entraîné par un moteur triphasé. La fréquence de ce générateur est définie à la même précision que celle du secteur, soit environ 2 p. 100. A partir de ce générateur, un transformateur fournit :

- une tension de référence de 6 V, réglable en phase (déphaseur RC),
- une tension de balayage, permettant de fournir dans les bobines

d) un *enregistreur* constitué par un galvanomètre antivibratoire Sefram, fonctionnant en millivoltmètre (150 mV), et entraînant un suiveur de spot. Cet enregistreur permet, grâce à un relais topeur incorporé, et à un système de relais galvanométriques, de repérer certaines intensités, pour l'inscription des raies très larges;

e) enfin le *balayage lent* du champ magnétique statique est assuré par un moteur triphasé muni de réducteurs, et qui permet d'entraîner des rhéostats de résistance convenable (2 ohms à 13 ohms), le balayage entier étant effectué en 4 minutes.

Essais de l'appareil. — Nous avons tout d'abord constaté que le *bruit de fond* de l'ensemble amplificateur sélectif avec entrée sous l'impédance d'utilisation plus détecteur synchrone est négligeable, tandis que, si l'on connecte le cristal détecteur, dans les conditions d'utilisation, il devient de l'ordre de 2 mV. Il semble donc que l'essentiel de ce bruit provienne du générateur et du cristal et soit proportionnel à la puissance.

La *sensibilité* a pu être déterminée en utilisant une trace de D. P. P. H., dont la masse a été évaluée, à partir d'une solution titrée, à 10^{-5} g environ. Le signal obtenu a pour amplitude 20 à 30 fois le bruit de fond (fig. 13 a). Il est donc possible de détecter $0,5 \cdot 10^{-6}$ g de D. P. P. H., correspondant à $7 \cdot 10^{14}$ centres, mais il faut remarquer que nous nous trouvons dans les conditions particulièrement avantageuses d'une raie étroite. Il serait plus correct d'évaluer la sensibilité par le produit $s = n \times \Delta H$ du nombre de centres détectés par la largeur de la raie. Nous obtiendrions ainsi $s \simeq 2 \cdot 10^{15}$ centres $\times$ gauss.

Nous avons vérifié le fonctionnement de l'appareil, et son *aptitude à l'étude des structures de raies* en analysant des solutions de D. P. P. H. dans le benzène, et en comparant avec les résultats donnés par Mlle Berthet (2). La figure 13 b reproduit la courbe correspondant à une solution 0,012 M de D. P. P. H. dans le benzène.

On voit nettement six pics, qui correspondraient sur la courbe d'absorption, à une structure à 5 raies, espacées de 9,5 gauss. Cette

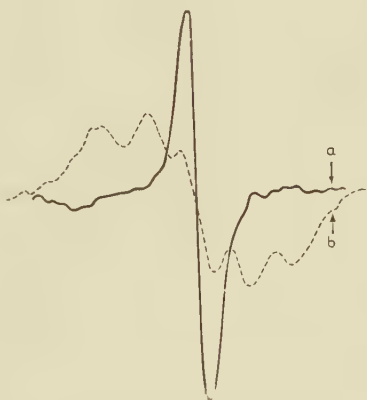


Fig. 13.

Enregistrements obtenus avec

- a) 10^{-5} g de D. P. P. H. solide.
- b) Une solution 0,012 M de D.P.P.H. dans le benzène.

structure est plus facile à étudier sur la courbe dérivée donnée par la détection synchrone.

Nous avons repris l'étude du *plexiglas irradié*. Deux échantillons de plexiglas incolore et de plexiglas noir ont été soumis à l'irradiation des rayons γ du Co^{60} (dose 10^7 roentgen) et les courbes obtenues dans les mêmes conditions sont comparées (fig. 14). On peut constater :

— la présence de trois raies (quatre pics sur la courbe dérivée) séparées par 24 gauss. Cette structure correspond bien à la présence d'un radical $-(\text{CH}_2)$,

— la disparition assez rapide de cette résonance à la température ordinaire. Après 24 heures le signal reste lisible mais on ne voit plus la structure,

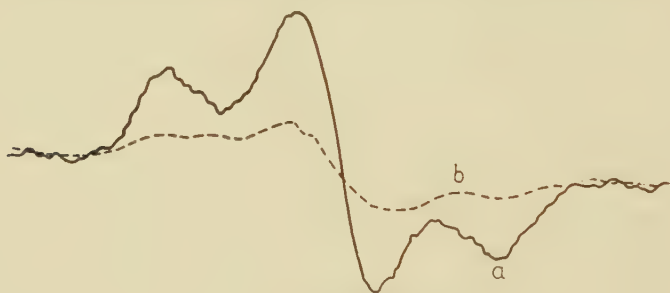


Fig. 14. — Plexiglas irradié.
a) Noir. b) Incolore.

— le fait que le plexiglas noir donne une résonance beaucoup plus forte, sans doute à cause de sa charge (l'absence de signal a été vérifiée sur les deux échantillons avant irradiation).

Dans le cas du *verre irradié*, fortement coloré en brun, il n'y a pas de structure nette, sauf dans le cas de quelques échantillons.

Étude de l'influence de l'amplitude de balayage sur la forme de raie. — L'enregistrement après détection synchrone ne pourra rendre correctement la forme de raie d'absorption que si :

— le champ continu traverse la raie de résonance en un temps grand devant la constante de temps du détecteur,

— l'amplitude de modulation de ce champ continu est faible devant la largeur de raie.

Mais plus l'amplitude de modulation du champ est faible, plus le signal à étudier est faible. Il faut donc choisir un compromis (9). Nous montrerons comment choisir cette amplitude de modulation pour ne

pas affecter la largeur de raie, ou, si ce choix était impossible, comment corriger la valeur mesurée (14).

Nous ferons l'étude théorique sur une raie simple de forme lorentzienne, dont l'équation peut se mettre sous la forme :

$$y = \frac{\Lambda}{3C^2 + x^2}.$$

Dans ces conditions la demi-largeur entre points d'inflexion est C , et x représente l'écart entre le champ magnétique et la valeur à la résonance. Soit ε l'amplitude de modulation du champ, ω la pulsation.

A l'instant t , le signal reçu est $y(x + \varepsilon \cos \omega t)$ et après détection synchrone il devient :

$$z = \frac{KA}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} y(x + \varepsilon \cos \omega t) \cos \omega t dt,$$

K étant la constante de l'appareil.

En effectuant le développement limité de cette fonction :

$$z = K'\varepsilon \left[y'(x) + \frac{3}{4}\varepsilon^2 y^{(3)}(x) + \alpha\varepsilon^4 \right]$$

on constate que pour ε petit,

— la courbe inscrite ne s'écarte de la dérivée $y'(x)$ que d'une quantité du deuxième ordre en ε ,

— l'amplitude est, au troisième ordre près, proportionnelle à ε .

Nous pouvons poursuivre le calcul, en première approximation, de la largeur de la courbe et de son amplitude, en supposant que le signal est proportionnel à $y(x + \varepsilon) - y(x - \varepsilon)$, ce qui revient à négliger la courbure sur cet intervalle.

Opérons en coordonnées réduites en effectuant le changement de variables :

$$\eta = \frac{\varepsilon}{C} \quad u = \frac{x}{C}.$$

Le signal devient :

$$\frac{z}{K'\varepsilon} = \frac{1}{3 + (u + \eta)^2} = \frac{1}{3 + (u - \eta)^2}.$$

On recherche les points pour lesquels ce signal est extrémum et l'on trouve :

$$u = \pm \sqrt{\frac{2\sqrt{9 + 3\eta^2} + \eta^4 - (3 - \eta^2)}{3}}$$

dont le développement limité fournit la valeur de la demi-largeur réduite entre extréma de la courbe inscrite :

$$u = 1 + \frac{\eta^2}{3} - \frac{\eta^4}{72}.$$

L'amplitude de la courbe inscrite est alors proportionnelle à la valeur de la fonction ε pour l'un de ces extréma, soit après développement limité :

$$v = \gamma_1 \left(1 - \frac{11\gamma_1^2}{48} \right).$$

Pour confronter ces résultats théoriques avec l'expérience nous avons effectué des enregistrements avec deux produits de largeur de raie différente :

- 1 mg de D. P. P. H. solide ($C = 1,35$ gauss),
- une solution environ M/10 de D. P. P. H. dans le benzène ($C = 6,5$ gauss).

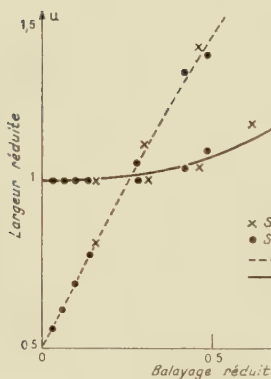


Fig. 15.

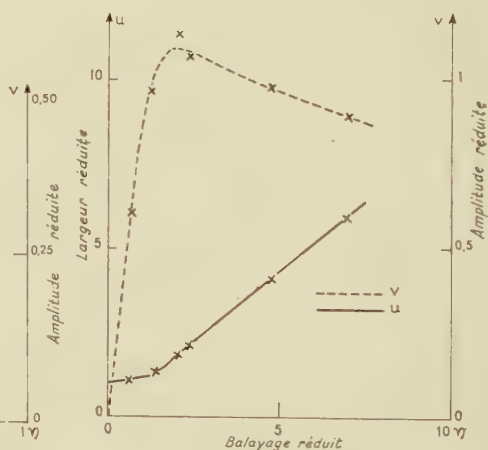


Fig. 16.

Dans ces conditions, et avec une amplitude de modulation ε pouvant varier de 0,2 à 9,5 gauss, nous pouvions avoir des valeurs expérimentales de η dans une gamme fort étendue, allant de 0,032 à 7.

Nous avons tracé sur la figure 15 les courbes théoriques pour des valeurs de η comprises entre 0 et 0,6, puis porté sur cette figure les points expérimentaux obtenus. Il y a excellent accord entre la théorie et l'expérience. La figure 16 résume les résultats expérimentaux pour les valeurs de η plus grandes, et qui échappent donc à cette théorie. On voit que l'amplitude du signal passe par un maximum pour η voisin de 2 mais alors il y a une erreur systématique sur la largeur de raie qui apparaît multipliée par 1,75.

En conclusion, cette étude permet de définir les conditions optima de mesure :

a) pour définir une raie faible, il est intéressant d'utiliser une amplitude de modulation de l'ordre de 0.4 fois la largeur de raie. L'erreur systématique sur la largeur mesurée atteint alors 5 p. 100 mais la théorie permet de corriger le résultat brut ;

b) pour détecter une raie très faible, sans mesurer exactement sa largeur, on doit adopter un balayage d'amplitude voisine de deux fois cette largeur pour avoir la meilleure sensibilité. Il faut remarquer que même dans ce cas on obtient la position du centre de la raie, exactement et sans correction.

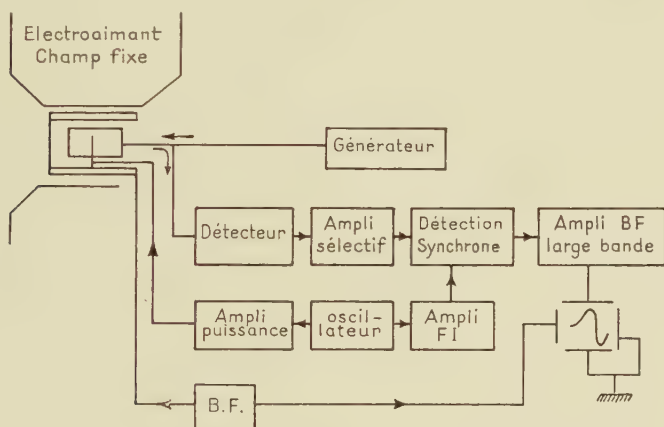


Fig. 17. — Tracé de la dérivée de la courbe d'absorption en double modulation.

Double modulation. — Le montage précédemment décrit nécessite un balayage lent de la raie, et un enregistrement de la courbe de résonance, ce qui rend les mesures longues et nécessite une bonne stabilité du klystron. Afin de remédier à cet inconvénient, nous avons augmenté la fréquence de modulation, jusqu'à la valeur de 455 kHz (FI), et réalisé le montage correspondant au bloc diagramme de la figure 17. Le balayage lent est remplacé par une deuxième modulation à 50 Hz, et l'observation se fait sur un oscillographe cathodique.

Le générateur 455 kHz comprend un oscillateur pilote à quartz, un amplificateur séparateur constitué par deux demi-triodes ECC 82, et un amplificateur de puissance.

Le champ de modulation de FI ne pourrait traverser la paroi du guide d'ondes par suite de l'effet de peau. Nous avons donc placé une boucle à l'intérieur de la cavité, accordé le transformateur de sortie sur cette boucle, et vérifié que le coefficient de surtension de la cavité n'était pra-

tiquement pas modifié. Les bobines extérieures ne servent plus qu'à la modulation BF.

Le détecteur synchrone est analogue au précédent, mais utilise des éléments de transformateur moyenne fréquence et des diodes Westinghouse G 604.

La sensibilité de ce dernier spectromètre est analogue à celle du précédent (de l'ordre de 10^{-6} g de D. P. P. H.). Notre second but, améliorer ainsi les performances de l'appareil, n'a donc pas été réalisé jusqu'à présent. Nous avons pu vérifier, en effet, que le spectre de bruit (qui limite la sensibilité), mesuré à travers un filtre dont le coefficient de surtension serait $Q = 100$, aurait une amplitude sensiblement constante (5 à 8 μ V), de 40 Hz à 1,5 MHz, sauf pour 50 Hz.

Conclusion. — Nous avons réalisé et utilisé trois spectromètres de conception et d'emploi différents. Le premier et le troisième connaissent en effet une limitation pour les raies larges, la modulation BF, supérieure à la largeur de raie, et la modulation en FI, inférieure à cette largeur mais d'un ordre de grandeur voisin, devenant difficiles. Par contre le spectromètre à détection synchrone est sensible, d'un emploi commode et c'est essentiellement lui qui nous a permis les études qui suivent.

CHAPITRE IV

Mesure de susceptibilités longitudinales statiques.

Nous avons vu que les phénomènes de résonance paramagnétique électronique pouvaient être décrits en utilisant une susceptibilité transversale HF, dont certaines propriétés sont analogues à celles de la susceptibilité longitudinale statique. En particulier la loi de Curie se présente sous la même forme pour ces deux phénomènes. Il nous a donc paru utile, pour certains corps, de comparer les deux méthodes.

Choix de la méthode utilisée. — Notre choix parmi les différentes méthodes possibles a été guidé par les considérations suivantes :

— Les mesures que nous avions à effectuer concernaient des solides, obtenus en quantités faibles, de l'ordre de quelques décigrammes.

— Nous désirions effectuer des mesures dans une gamme assez étendue de température, pouvant aller de l'ébullition de l'azote liquide (environ 90° K) à 700° ou 800° C.

— Enfin nous ne pouvions utiliser un matériel très spécialisé et trop coûteux, tel que la balance de Curie.

Nous avons choisi la méthode de Faraday. Si l'on place dans un champ inhomogène, caractérisé par l'induction B et sa variation suivant une direction verticale $\frac{\partial B}{\partial z}$, un échantillon de susceptibilité χ , rapportée à l'unité de masse, et de masse m , il prend un moment :

$$dM = m\chi B$$

et il est donc soumis à la force verticale :

$$f = m\chi B \frac{\partial B}{\partial z}$$

qui vient s'ajouter algébriquement à son propre poids.

Description de l'appareillage. — Nous utilisons le même *électro-aimant* que pour la R. P. E., mais avec des pièces polaires tronquées, qui créent un champ inhomogène; l'intensité est de 10 A correspondant à une induction maximum de 9 000 gauss. Nous placerons la substance au niveau où $B \frac{\partial B}{\partial z}$ est maximum, pour avoir la meilleure précision d'une part, pour éviter d'autre part que, $B \frac{\partial B}{\partial z}$ variant avec z , la quantité de produit utilisée n'influe sur le résultat. L'expérience a prouvé que nous devons nous placer au niveau $x'x$ (fig. 18), et que les erreurs introduites par la variation de $B \frac{\partial B}{\partial z}$ ne dépassaient pas 1 à 2 p. 100.

La *poudre à étudier* était placée dans une nacelle, en verre ou en quartz, suspendue par un fil de lin (à haute température, un fil de cuivre très fin); il faut tenir compte, par une mesure préliminaire, du diamagnétisme du verre. Nous avons négligé, par

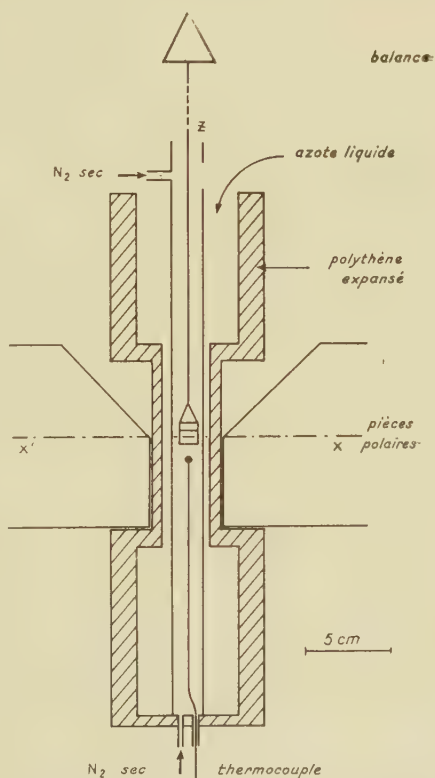


Fig. 18. — Dispositif de mesure des susceptibilités entre 90° et 300° K.

contre le magnétisme de l'air qui introduit des corrections inférieures à 1 p. 100. Nous mesurons le poids de la substance et la force magnétique à l'aide d'une balance Mettler à un seul plateau, graduée en 1/10 mg et qui permet d'apprécier le 1/20 mg. Dans ces conditions, et avec des forces qui seront de l'ordre de 10 à 20 mg au minimum, la sensibilité est de l'ordre de 1 p. 100.

Pour étudier la susceptibilité *en fonction de la température*, nous utilisons différents dispositifs suivant le domaine de température exploré. Celui représenté figure 18 permet les mesures de la température d'ébullition de l'azote (90° K), jusqu'à la température de la salle (de l'ordre de 290° K). Il est constitué par un bloc de laiton entourant la nacelle, refroidi à l'azote liquide, et dont on suit le lent réchauffement (2 heures environ) à l'aide d'un thermocouple préalablement étalonné. Pour éviter la condensation d'eau dans le tube et sur la substance, il est nécessaire de purger l'appareil de l'air qu'il contient par un lent courant d'azote séché par barbotage dans l'acide sulfurique, puis à travers de l'anhydride phosphorique, enfin par circulation dans un serpentín plongeant dans l'azote liquide. De même, un rideau d'azote sec à la partie supérieure du tube empêche toute pénétration de l'air extérieur. L'isolement thermique est assuré par du polythène expansé.

Une méthode analogue est utilisée de 100° C (373° K) à la température ordinaire, le tube de laiton étant chauffé avec de la vapeur d'eau, et les mesures étant faites pendant le refroidissement.

Dans ces deux cas, la température au moment de la mesure peut être définie à 1° près environ. La précision est moins bonne au-delà de 373° K, où nous utilisons un four asservi à un programme par un régulateur à contact de mercure. La principale irrégularité provient dans ce cas-là des courants de convection à l'intérieur du four.

Enfin, nous avons effectué des *mesures relatives* par rapport au sulfate de cuivre hydraté $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pour lequel nous avons adopté la valeur :

$$\chi = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ cgs.} \quad (8)$$

Calcul du moment moléculaire. — La théorie de Langevin permet de calculer, pour un corps paramagnétique, la susceptibilité en fonction du moment élémentaire. Nous sommes loin d'atteindre la saturation, et la formule s'écrit :

$$\chi = \frac{C}{T} \text{ pour un corps sans champ moléculaire,}$$

$$\chi = \frac{C}{T - T_0} \text{ pour un corps avec champ moléculaire,}$$

$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - T_0}$ dans le cas le plus général, en groupant dans χ_0 le diamagnétisme des différents atomes et les paramagnétiques constants possibles.

Dans tous les cas :

$$C = \frac{\mu^2 N}{3r}$$

où μ est le moment élémentaire,

N est le nombre de moments par unité de masse,

$r = \frac{R}{A}$ le quotient de la constante des gaz parfaits par le nombre d'Avogadro.

Il en résulte que, si l'on suppose le moment μ rapporté à chaque molécule de masse M ($N = \frac{A}{M}$) sa valeur expérimentale est :

$$\mu = \sqrt{3RCM}.$$

Si on exprime ce moment en utilisant comme unité le magnéton de Bohr :

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mA}$$

on a la relation numérique :

$$p = \frac{\mu}{\beta} = 2,83\sqrt{CM}$$

à comparer avec la valeur que donnent les théories quantiques :

$$p = g\sqrt{J(J+1)}.$$

CHAPITRE V

Étude de quelques sels et oxydes de vanadium.

Nous avons appliqué les deux techniques qui viennent d'être décrites, résonance paramagnétique électronique et mesure des susceptibilités, à l'étude de quelques sels et oxydes de vanadium.

Étude du sulfate de vanadyle et de sa décomposition thermique.

— **Étude préliminaire.** — Le sulfate de vanadyle cristallisé à la température ordinaire est un mélange en proportions sensiblement égales de deux phases : SO_4VO , $5\text{H}_2\text{O}$ et SO_4VO , $4\text{H}_2\text{O}$. Si on chauffe ce corps progressivement jusqu'à 700°C , il perd progressivement son eau de cristallisation, puis un mélange $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ et se transforme finalement en oxyde vanadique V_2O_5 . Le phénomène s'accompagne de changements de couleur de la poudre, qui passe du bleu au vert, puis au jaune

brun. La courbe d'analyse thermique pondérale présente des paliers correspondant aux hydrates à 4, 3, 1 mole d'eau, puis au sel anhydre (fig. 20) (4).

Résonance paramagnétique électronique. — Le sulfate de vanadyle cristallisé présente à la température ordinaire une raie de résonance paramagnétique électronique très nette, correspondant à un facteur de Landé $g = 2$, et de largeur voisine de 175 gauss. Cette raie correspond bien à la structure électronique du vanadium, dont les couches externes sont $3s^2$, $3p^6$, $3d^3$ et $4p^2$, et qui fournit pour l'ion $(VO)^{++}$ un électron célibataire $3d$. Nous avons étudié la variation des paramètres caractérisant cette raie (intensité et largeur) lors de la décomposition thermique du sel (15).

Différents échantillons du produit sont chauffés pendant une demi-

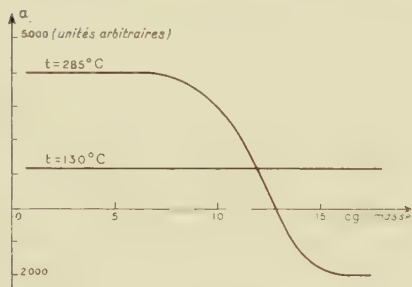


Fig. 19. — Quotient $a = \frac{\text{amplitude}}{\text{masse}}$
en fonction de la masse.

heure, à des températures variant entre 50° et 680° C. Après mesure de la perte de poids, le produit obtenu, contenu dans un tube de quartz, est placé dans la cavité résonnante de notre spectromètre fonctionnant en détection synchrone. La raie étant assez intense, il est possible d'utiliser une amplitude de modulation très faible devant la largeur de raie, et celle-ci est ainsi obtenue sans aucune correction.

Il est par contre plus difficile de comparer les intensités de

résonance. En effet si le produit de départ est un diélectrique relativement bon, il n'en est plus de même après le traitement thermique; il en résulte une variation des coefficients de qualité Q et de couplage α de la cavité, donc de la sensibilité du spectromètre. L'amplitude de la courbe enregistrée n'est plus proportionnelle à la masse de produit utilisé. Pour comparer de manière sûre les susceptibilités transversales, nous avons opéré de la façon suivante : le diaphragme de couplage du guide à la cavité est choisi de telle façon que le coefficient de couplage soit voisin de la valeur optimum $2 + \sqrt{3}$. Puis nous déterminons pour chaque échantillon la limite, quand la masse du produit tend vers 0, du quotient $a = \text{amplitude de la courbe de résonance} / \text{masse de l'échantillon}$. La figure 19 représente les deux types de courbes obtenues pour la variation du quotient a en fonction de la masse du produit, et montre que dans tous les cas il y a un palier pour les faibles valeurs de

la masse, donc que l'extrapolation est valable. Pour l'échantillon chauffé à 285° C on constate en plus que les modifications des paramètres de la cavité peuvent être telles que l'amplitude peut atteindre la valeur 0, et des valeurs négatives c'est-à-dire que α atteint l'unité. Finalement l'intensité de la courbe de résonance sera définie comme le produit de la valeur de ce palier a_m par la largeur de raie ΔH .

La figure 21 représente, en fonction de la température de chauffe :

a) la largeur de raie ΔH ,

b) l'intensité de résonance rapportée à la valeur 100 pour le produit non traité.

Ce procédé permet donc d'atteindre les vraies susceptibilités transversales HF, et ainsi on parvient à retrouver les discontinuités de l'analyse thermique.

Fig. 20. — Traitement thermique des différents échantillons de sulfate de vanadyle : perte de poids.

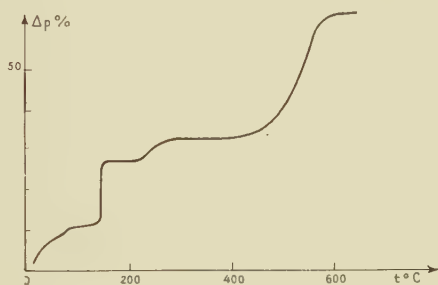
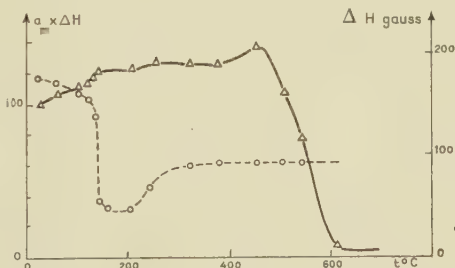


Fig. 21. — Traitement thermique des différents échantillons de sulfate de vanadyle.

△ Intensité de R. P. E.
● Largeur de raie.



Mesure des susceptibilités longitudinales statiques. — Aux susceptibilités transversales HF mesurées ci-dessus, nous avons pu comparer les susceptibilités longitudinales statiques, en opérant par deux méthodes différentes (16) :

a) nous chauffons très lentement, et de façon continue, dans le dispositif décrit précédemment, le sulfate de vanadyle jusqu'à 700°C, et nous suivons simultanément, en fonction de la température, le poids de la substance, sans champ magnétique, et avec induction de l'ordre de 6 000 gauss. Il est nécessaire de déterminer un très grand nombre de

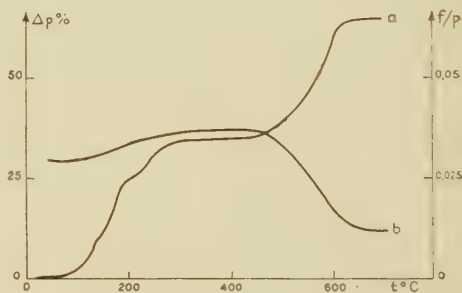
points, car les courants de convection à l'intérieur du four d'une part, les irrégularités de la décomposition chimique d'autre part, conduiraient parfois à des valeurs aberrantes pour la force magnétique, surtout en dehors des paliers correspondant à des corps purs. La figure 22 représente la variation de susceptibilité statique en fonction de la température;

b) nous déterminons, pour chaque échantillon traité à une température bien déterminée, la variation de la susceptibilité statique en fonction de la température, entre 100° et 300° K environ.

Fig. 22. — Courbes obtenues lors du chauffage continu du sulfate de vanadyle.

a) Perte de poids.

b) Susceptibilité statique.



Dans le cas des produits purs correspondant aux paliers, il est possible de représenter ces variations par l'équation :

$$\chi = \frac{C}{T}$$

traduisant la loi de Curie. De C on déduit la valeur du moment magnétique mesuré, les résultats étant rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Moment magnétique des sulfates de vanadyle.

Température de chauffe (° C)	Produit obtenu	Masse molaire	Constante C	Moment mesuré
106	SO ₄ VO, 3H ₂ O	217	1,76. 10 ⁻³	1,74
120			1,95 »	1,83
140	SO ₄ VO, H ₂ O	181	2,04 »	1,71
210			2,35 »	1,83
300	SO ₄ VO	163	2,5 »	1,8
380			2,3 »	1,72

Quant aux échantillons chauffés à 600° et 650°, ils présentent une susceptibilité indépendante de la température, à la précision de nos mesures, qui n'est ici que 10 p. 100 car χ est plus faible. Les valeurs obtenues sont respectivement $(1,4 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$ et $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ cgs.

Conclusion. — De ces deux séries de mesure il résulte :

a) L'état fondamental de l'ion $(VO)^{++}$ est bien un état de singulet, correspondant à un électron célibataire, et une orbite bloquée, $J = 1/2$. En effet :

— la raie de résonance correspond à un facteur $g = 2$,

— la valeur moyenne du moment magnétique mesuré est $1,77 \pm 0,04$ magnéton de Bohr ; la valeur théorique correspondante serait $\mu = g\sqrt{J(J+1)} = 1,732$.

b) Le produit obtenu comme terme de la décomposition thermique est bien de l'oxyde pentavanadique. En effet :

— celui-ci possède une susceptibilité indépendante de la température (comme le signale, sans préciser la valeur, H. Bizette (3) (20)) que nous avons pu chiffrer à $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ cgs, identique à la valeur correspondant à l'échantillon chauffé à 650°C ,

— les échantillons commerciaux de V_2O_5 présentent comme ce dernier, une très faible raie de R. P. E., que l'on n'attendrait pas d'un corps à paramagnétisme constant. Mais l'analyse spectroscopique de divers échantillons indique une proportion de fer inférieure à $2 \cdot 10^{-5}$, et en fabriquant un mélange artificiel, en proportions légèrement supérieures, d'oxyde ferrique et de corps inerte, nous avons en effet pu observer une courbe analogue à la raie résiduelle.

c) Les mesures de trois paramètres magnétiques, soit :

— la largeur de raie de résonance,

— l'intensité de la résonance,

— la valeur de la susceptibilité longitudinale statique

viennent confirmer les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique. En particulier, la perte d'eau de cristallisation s'accompagne :

— d'une diminution de la largeur de raie de résonance (jusqu'à la formation du monohydrate seulement) consécutive au rapprochement des radicaux (VO^{++}) et attribuable à un effet d'échange.

— d'une augmentation de l'intensité de résonance (χ_1) et de la susceptibilité statique (χ_0), dans les deux cas le produit $\chi \times$ poids résiduel restant sensiblement constant.

La transformation du sulfate de vanadyle en oxyde pentavanadique s'accompagne de la disparition presque totale du paramagnétisme et de la résonance. Mais on constate, avant cette disparition, une exaltation de la résonance. Une étude d'absorption infra-rouge (4) montre à ce moment qu'aux phases SO_4VO et V_2O_5 se superpose, pendant un court intervalle de température, une autre phase inconnue, qui pourrait être un intermédiaire dans la réaction :



Mesure des susceptibilités statiques de différents oxydes de vanadium. — Nous avons étudié la variation de ces susceptibilités entre 100° K environ (ébullition de l'azote liquide) et 373° K (ébullition de l'eau) (17).

Nous avons déjà indiqué que l'oxyde pentavanadique V_2O_5 présente une susceptibilité indépendante de la température et de valeur :

$$\chi = 1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cgs.}$$

La variation de susceptibilité de l'oxyde trivanadique V_2O_3 est représentée sur la figure 23, courbe *b*. Elle présente une discontinuité entre 150° et 175° K, en accord avec les valeurs indiquées par Bizette (3).

Pour l'oxyde tétravanadique V_2O_4 , le problème est plus complexe et les résultats des différents auteurs non concordants. Certains indiquent une forte transition antiferromagnétique aux environs de 68° C (10) (12) (20), mais qui ne semble pas présente dans toutes les formes du composé (1). Nous avons pu (1) étudier différents échantillons de V_2O_4 obtenus à basse température ; ils correspondent à des hydrates qui perdent progressivement leur eau lorsqu'on les chauffe, pour aboutir à l'oxyde anhydre lui-même. Les courbes de susceptibilité correspondantes sont très différentes. Celles concernant les hydrates à 1 et 2 molécules d'eau (courbes *c* et *d*) obéissent à la loi de Curie, avec l'existence d'un important champ moléculaire et la présence d'un terme constant correspondant au diamagnétisme de la molécule. On peut les mettre sous la forme :

$$V_2O_4, 2H_2O \text{ vert : } \chi = -3 \cdot 10^{-6} + \frac{3,25 \cdot 10^{-6}}{T + 180}$$

$$V_2O_4, H_2O : \chi = -2,5 \cdot 10^{-6} + \frac{3,89 \cdot 10^{-6}}{T + 150}$$

et les moments magnétiques moléculaires, exprimés en magnétons de Bohr prennent respectivement les valeurs 1,62 et 1,73, ce dernier correspondant très exactement à un spin 1/2, tel qu'on est en droit de l'espérer pour le groupement VO_2 . Quant au premier, il correspond à la valeur observée par Foex (6).

Les résultats sont moins nets pour les hydrates intermédiaires ou mélanges d'hydrates. Enfin pour l'oxyde V_2O_4 anhydre ou chauffé à 1000° (courbe *e*) la susceptibilité est sensiblement constante et voisine de $1,1 \cdot 10^{-6}$ jusqu'à 50° C, puis présente une très forte variation localisée entre 60° et 75° C, pour atteindre $7 \cdot 10^{-6}$ à partir de 80° C. Les résultats sont sensiblement identiques pour un oxyde obtenu par réduction à haute température par M. Duchêne.

(1) Grâce à l'aimable concours du Professeur J. L. Bernard qui nous a fourni ces divers échantillons et en a effectué l'analyse. Il faut d'ailleurs émettre quelques réserves au sujet de la formule exacte du composé que nous avons appelé « $V_2O_4, 2 H_2O$ Vert ».

Ainsi, les divergences entre les nombreux auteurs cités peuvent s'expliquer par une différence entre les degrés d'hydratation d'oxydes obtenus à des températures différentes. Le tétr oxyde semble exister sous au moins deux formes différentes : une forme anhydre, fortement antiferromagnétique, avec une température de transition de 68°C et une variété plus ou moins hydratée, et correspondant sensiblement à la molécule $\text{VO}_2, n\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 23. — Variation des susceptibilités des oxydes de vanadium en fonction de la température : a) V_2O_5 ; b) V_2O_3 ; c) $\text{V}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$; d) $\text{V}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$; e) V_2O_4 anhydre.

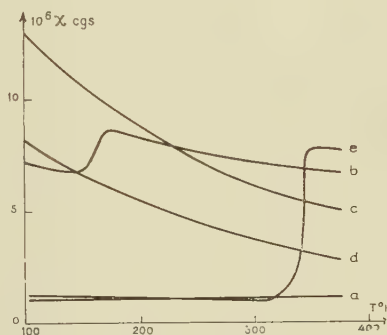
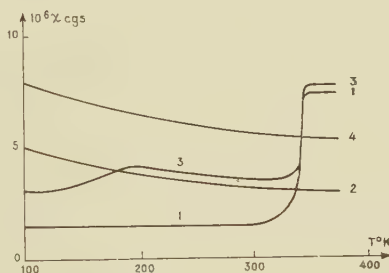


Fig. 24. — Variation des susceptibilités de mélanges d'oxydes de vanadium en fonction de la température : 1) V_2O_4 anhydre presque pur; 2) V_2O_4 hydraté + V_2O_5 ; 3) V_2O_4 anhydre + V_2O_3 ; 4) V_2O_4 hydraté intermédiaire (1,4 H_2O).



Nous avons utilisé les résultats précédents pour déterminer la nature de produits obtenus par réduction de V_2O_5 . L'analyse chimique permet difficilement d'atteindre autre chose que le degré d'oxydation moyen du vanadium. Au contraire, les courbes de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, représentées figure 24, montrent immédiatement que le produit 1 est constitué par V_2O_4 anhydre, que le produit 2 contient V_2O_4 hydraté, sans doute mélangé à V_2O_5 et que le produit 3 correspond à un mélange de V_2O_3 et V_2O_4 anhydre. On peut même obtenir un ordre de grandeur des proportions de ce mélange en comparant les amplitudes des discontinuités. On trouve ainsi environ 40 p. 100 de V_2O_3 et 60 p. 100 de V_2O_4 .

La résonance paramagnétique fournit peu de résultats concernant les oxydes de vanadium. Nous n'avons pu obtenir de raie nette, ni

avec V_2O_5 , ni avec V_2O_3 , ni avec les V_2O_4 anhydres et antiferromagnétiques, même au-dessus de la température de transition, le domaine exploré s'étendant jusqu'à 200°C (mais au-dessus de 100°C , nous avons éprouvé quelques difficultés à maintenir la cavité accordée). Une raie faible a été mise en évidence pour $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ vert et $V_2O_4 \cdot 1,4H_2O$. Elle correspond aux caractéristiques suivantes :

$$g \simeq 2 \\ \Delta H \simeq 150 \text{ gauss.}$$

Concentration de centres $[R] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Cette raie n'a pu être retrouvée dans le cas de $V_2O_4 \cdot H_2O$ dont le paramagnétisme est plus fort, mais a été constatée lors de l'étude de catalyseurs sulfuriques à base d'oxydes de vanadium, avec des caractéristiques légèrement différentes ($\Delta H = 280 \text{ gauss}$). L'abondance des centres pourrait peut-être expliquer ces résultats mais nous n'avons pu vérifier cette hypothèse, faute de trouver un solvant convenable pour V_2O_4 .

CHAPITRE VI

Étude de quelques substances irradiées.

De nombreuses substances, minérales ou organiques, sont sensibles à l'irradiation, soit aux neutrons, soit aux rayons γ . Il peut y avoir formation de centres colorés, ou création de radicaux libres. Très souvent, ceux-ci ne peuvent être obtenus que par irradiation, transport et étude à très basse température, ce qui nécessite un appareillage très délicat. Dans le cas de substances solides (verres ou polymères), il est cependant possible de faire ces expériences à la température ordinaire. Nous avons déjà cité (chap. III, p. 1424) le cas du plexiglas qui, soumis à une dose de 10^7 röntgens, donne une raie de résonance à trois pics, correspondant à l'interaction du spin de l'électron radicalaire avec les moments nucléaires de deux hydrogènes, donc à la structure d'un radical $—CH_2^{\bullet}$.

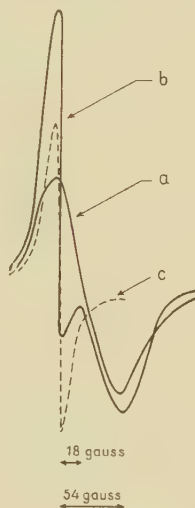
Étude d'un verre irradié. — Mode opératoire. Saturation. — Les échantillons en verre Pyrex sont utilisés sous la forme d'un tube de diamètre extérieur 6 mm, d'épaisseur 1 mm environ. L'irradiation est effectuée à une intensité voisine de 0,26 Mr/heure par les rayons γ du Co^{60} , à la température ordinaire. Nous avons tout d'abord constaté que le verre se colorait en brun, coloration qui semblait tendre vers une limite de saturation lorsque le temps d'irradiation allait en croissant.

Les centres colorés formés nous permettaient d'obtenir une importante raie de R. P. E., dont l'intensité ne décroissait pas de façon appréciable lorsque le verre restait, même très longtemps, à la température ambiante.

L'enregistrement au spectromètre à détection synchrone de la raie produite par le verre seul (fig. 25 *a*), puis par le verre en présence d'une faible trace de D. P. P. H. (fig. 25 *b*), nous a permis de déterminer les caractéristiques de cette raie :

Fig. 25.
Détermination de la position et de la largeur
de la raie présentée par un verre irradié.

- a*) Verre seul.
- b*) Verre + trace de D. P. P. H.
- c*) D. P. P. H. obtenu par différence.



— position correspondant à un facteur de Landé très légèrement supérieur à la valeur de l'électron libre

$$\Delta g \simeq 0,01 \quad g \simeq 2,01$$

— largeur entre points d'inflexion (entre maxima de la courbe inscrite) :

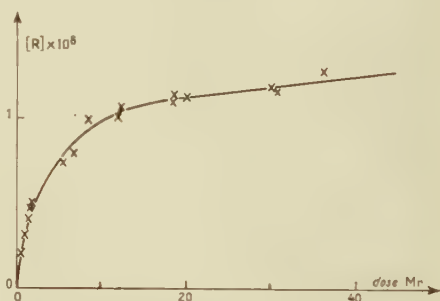
$$\Delta H \simeq 54 \text{ gauss.}$$

La précision sur les mesures de Δg et ΔH est d'environ 2 p. 100.

Enfin l'étude d'échantillons soumis à des durées d'irradiations variables, et la comparaison avec un échantillon de masse connue de D. P. P. H., nous a permis de déterminer la concentration en centres par gramme de verre [R]. L'évolution de cette concentration en fonction de la dose reçue est représentée par la figure 26 qui montre bien qu'il y a saturation. A partir d'une dose de 10 Mr, le nombre de centres n'augmente plus que très faiblement, environ $5 \cdot 10^{-9}$ mole/Mr/g, contre $250 \cdot 10^{-9}$ mole/Mr/g environ, pour les très faibles doses.

Lors de cette comparaison, les causes d'erreurs sont multiples, et souvent difficiles à évaluer (erreurs sur les largeurs, sur l'amplitude du balayage, manque de fidélité des amplificateurs et détecteurs, variation de puissance du klystron et surtout modification des facteurs caractérisant la cavité, lors de l'introduction de l'échantillon à étudier). Il ne semble pas exagéré de chiffrer l'erreur possible à un minimum de 20 p. 100 lorsqu'on considère les valeurs absolues indiquées. Mais les valeurs relatives de ces concentrations sont certainement connues à moins de 5 p. 100 près, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en faisant de nombreuses fois les mêmes mesures.

Fig. 26. — Évolution du nombre de centres/g en fonction de la dose reçue par le verre.



Les centres étudiés sont stables à la température ordinaire. Il ne semble donc possible d'interpréter la courbe de saturation que par une action du rayonnement sur les centres formés, qui provoquerait une disparition de ceux-ci. L'équation différentielle régissant la création de ces centres serait de la forme :

$$\frac{d[R]}{dt} = kI - k'[R]$$

$[R]$ étant la concentration des centres, toujours faible,

I l'intensité du rayonnement en Mr,

k et k' des constantes.

La solution générale de cette équation s'écrit :

$$[R] = \frac{k}{k'} (1 - e^{-k' t})$$

A partir des valeurs expérimentales de la concentration à la saturation :

$$[R]_{\max} = \frac{k}{k'} = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mole/g}$$

et de la pente à l'origine :

$$\left(\frac{d[R]}{dt} \right)_0 = k = 250 \cdot 10^{-9} \text{ mole/g/Mr.}$$

On calcule les constantes :

$$k = 250 \cdot 10^{-9} \text{ mole/g/Mr}$$

$$k' = 0,2.$$

La courbe ainsi obtenue se superpose sensiblement à la courbe expérimentale.

Décoloration thermique des verres irradiés. — Nous avons dit que les verres irradiés conservaient leur coloration et la même intensité de R. P. E. à la température ordinaire. Cependant, si on les chauffe,

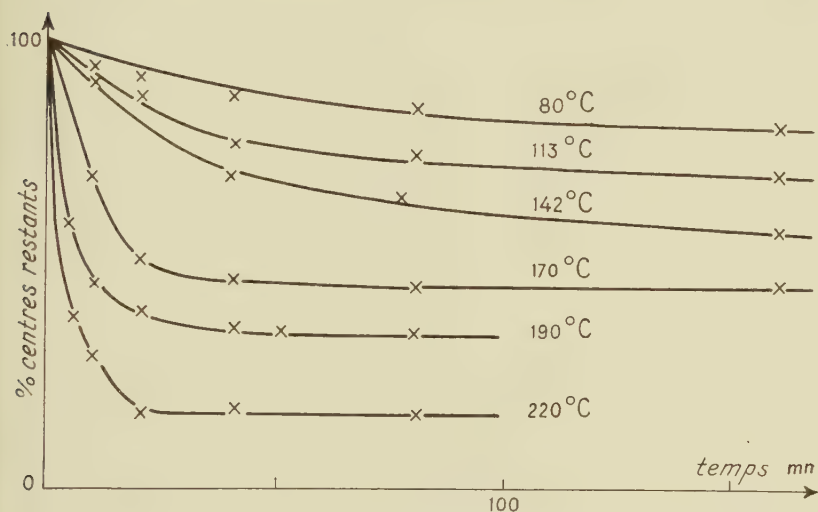


Fig. 27. — Évolution du nombre de centres en fonction de la température et de la durée de chauffe.

ces deux phénomènes disparaissent peu à peu. Nous avons étudié l'influence des deux facteurs intervenant dans cette disparition des centres colorés, température et temps de chauffe. Un échantillon était maintenu à une température déterminée, constante à $\pm 2^\circ$, pendant des temps croissant en proportion géométrique, et après chaque opération on mesurait par résonance le nombre de centres restants. Nous avons constaté (fig. 27) que ce nombre décroissait jusqu'à atteindre un palier, palier situé d'autant plus bas, et atteint d'autant plus rapidement, que la température de chauffe était plus élevée. Au-delà de 230° , la limite de sensibilité de notre montage ne nous permet d'ailleurs plus de connaître le pourcentage de centres restants.

Il est possible d'interpréter ce phénomène de la façon suivante : les

rayons γ créent dans le verre des centres colorés ou des radicaux libres, qui correspondent chacun à un piège d'énergie bien déterminée W . Ce centre ne pourra disparaître que si l'énergie d'agitation thermique $3/2 kT$ approche la valeur W . Ceci donne un moyen de connaître la répartition énergétique des centres colorés, tous les centres d'énergie $W \leq 3/2 kT$ disparaissant peu à peu lorsqu'on chauffe à la température T . On constate que le nombre de centres disparaissant ainsi est, aux erreurs d'expériences près, proportionnel à $T - T_{\text{ambiante}}$ jusqu'à 200°C , si bien qu'il y a sensiblement le même nombre de centres pour chaque valeur de l'énergie, dans le domaine étudié, soit sensiblement entre $6,1 \cdot 10^{-21}$ joule (20°C) et $10,5 \cdot 10^{-21}$ joule (230°C). Au-dessus de cette dernière valeur, il ne reste que très peu de centres (moins de 5 p. 100, quantité inobservable avec notre appareil). En dessous de la limite inférieure, si des centres sont créés par l'irradiation, ils ne sont pas stables et disparaissent très rapidement.

Étude du chlorure de polyvinyle irradié. — Mode opératoire et saturation. — Cette étude a déjà été faite sur le produit en film (19). Nous avons préféré un mode opératoire légèrement différent, en utilisant des poudres de façon à pouvoir éliminer plus complètement le solvant. Cette poudre est placée dans un tube en verre, sous vide d'une pompe secondaire. Afin d'éliminer l'influence des centres colorés produits dans le verre, sans toucher au polymère, nous utilisons un tube en T (fig. 28), le vide étant fait par la branche *a*), le produit irradié en *b*) et l'étude de R. P. E. étant effectuée en *c*), après avoir chauffé dans un bec de gaz le verre, et l'avoir laissé refroidir. On est ainsi certain d'éliminer la résonance du verre, sans toucher à celle du polymère. L'irradiation est effectuée à la température ambiante, et nous avons vérifié que, dans ces conditions, la durée du transport affecte peu le produit.

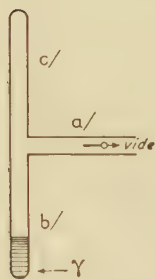


Fig. 28.

On observe une raie simple sans structure sur laquelle les mesures effectuées, comme pour le verre, par référence à un échantillon de D. P. P. H., donnent :

$$\Delta g \simeq 0$$

$$\Delta H \simeq 32 \text{ gauss}$$

et la courbe de saturation est représentée figure 29.

Ces résultats sont légèrement différents de ceux qui avaient été obtenus pour le film par les auteurs cités en référence (19).

	Poudre	Film
Largeur de raie	32 gauss	46,5 gauss
Concentration de centres à la saturation	$8 \cdot 10^{-6}$	$\simeq 1,6 \cdot 10^{-6}$

Action de l'air. — Comme il a été constaté pour les radicaux libres formés dans les charbons (21) une entrée d'air dans le tube produit une décroissance du nombre de centres. Au bout de 1 heure leur concentration n'est plus que le dixième de la concentration initiale, et n'est plus mesurable avec notre appareillage (fig. 30).

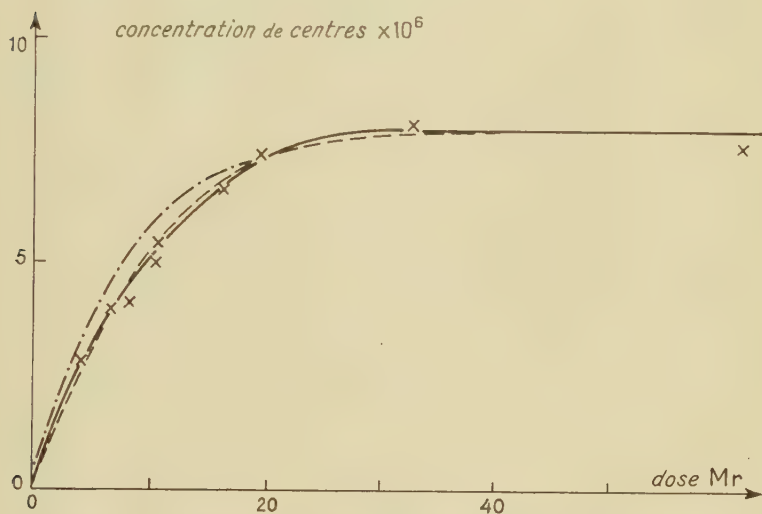


Fig. 29. — Évolution de la concentration en centres dans le PVC en fonction de la dose reçue.

- Courbe expérimentale.
- - - Courbe théorique correspondant à une réaction d'ordre 2.
- . - . - Courbe théorique correspondant à une réaction d'ordre 1.

De 2 à 40 minutes, la courbe de décroissance du signal peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{[R]} = \frac{1}{[R]_0} + at$$

avec :

$$[R]_0 a \simeq 0,002 \text{ sec}^{-1}$$

qui est caractéristique d'une réaction du deuxième ordre par rapport à la concentration des radicaux, correspondant à l'équation différentielle :

$$\frac{d[R]}{dt} = -a[R]^2$$

Le phénomène est plus rapide avec l'oxygène pur ($a[R]_0 \simeq 0,0048 \text{ sec}^{-1}$), considérablement plus lent avec l'azote ($a[R]_0 \simeq 0,0003 \text{ sec}^{-1}$) mais conserve toujours la même allure.

Interprétation. — Dans le cas du plexiglas (métacrylate de méthyle), il était possible d'interpréter la structure de la raie de résonance, formée

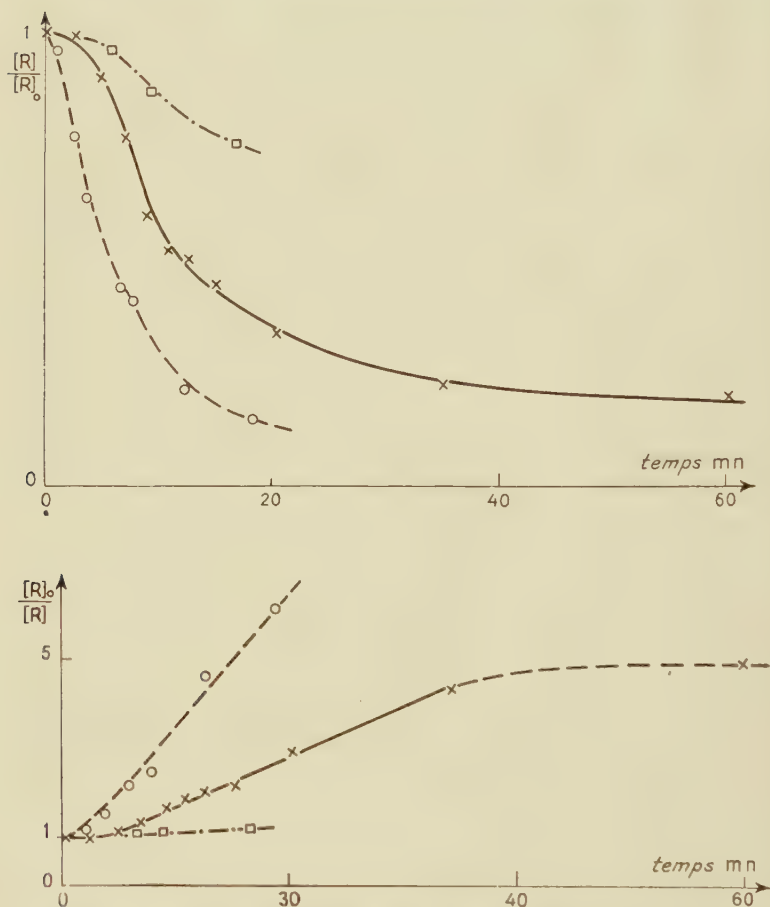
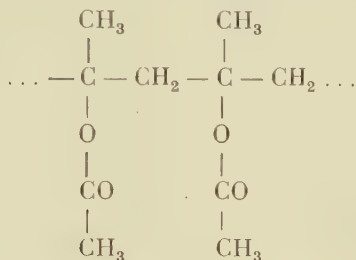


Fig. 30. — Évolution au cours du temps de la concentration des centres dans le PVC irradié, maintenu

- $\times$ à l'air,
- $\circ$ sous atmosphère d'oxygène,
- $\square$ sous atmosphère d'azote.

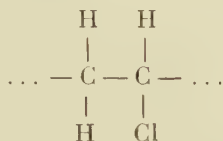
de trois pics d'intensités 1 — 2 — 1, en fonction de la nature des radicaux formés. Cette structure est caractéristique de l'interaction d'un spin électronique avec deux spins nucléaires de valeurs $1/2$, correspon-

dant donc à $I = 1, 0, -1$. Si l'on suppose une coupure en un point quelconque de la chaîne carbonée correspondant à la formule :



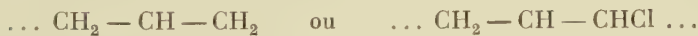
les atomes les plus voisins de chaque électron radicalaire sont toujours, mis à part C et O de spin nul, deux atomes d'hydrogène.

L'étude du chlorure de polyvinyle irradié a montré l'existence d'une raie sans structure. Il est possible, *a priori*, d'admettre pour la chaîne :



une coupure qui donnerait des radicaux $-\text{CH}_2^\bullet$ et des radicaux $-\text{CHCl}^\bullet$. Les premiers fournissant un triplet comme pour le plexiglas ; Cl ayant un spin de $3/2$, les radicaux du deuxième type fourniront, dans le cas le plus général, une structure à huit pics ; il est donc fort possible que l'on observe seulement l'enveloppe de ces différentes raies. On obtiendrait un résultat analogue en considérant que les rayons γ arrachent un électron.

Une autre solution est possible, l'arrachement par les rayons γ d'un atome de chlore, donnant un radical :



et du chlore gazeux (les radicaux Cl, plus mobiles, émigreraient et se recombineraient). Cette structure correspondrait bien à une raie simple. Dans ce cas, l'étude effectuée ne permet pas de conclure.

D'autres techniques physico-chimiques (mesure des masses molaires par la diffusion de la lumière) justifient ce deuxième mécanisme (18).

L'action de l'air semble due à l'oxygène : en effet, quand on passe de l'air à l'oxygène, alors que la pression partielle de ce dernier est sensiblement multipliée par 5, la constante $a[R]_0$ est multipliée par $2,4 \neq \sqrt{5}$. La faible évolution subsistant dans l'azote peut provenir du fait que nous utilisons de l'azote commercial qui n'est peut-être pas

rigoureusement exempt d'oxygène. Un atome d'oxygène interviendrait donc, pour établir un pont entre deux radicaux voisins, ce qui expliquerait l'ordre 2 trouvé pour la réaction.

Enfin l'équation de la courbe de saturation peut se mettre sous la forme :

$$[R] = 8.10^{-6} \text{ th } 0,08 It$$

solution de l'équation différentielle :

$$\frac{d[R]}{dt} = kI - k'IR^2$$

avec :

$$[R]_{\max} = \left(\frac{k}{k'}\right)^{\frac{1}{2}} = 8.10^{-6}$$

$$(kk')^{\frac{1}{2}} = 0,08$$

$$\left(\frac{dR}{Idt}\right)_0 = k = 0,64 \cdot 10^{-6} \text{ mole/g/Mr}$$

$$k' = 10^4.$$

Mais il faut remarquer qu'il y a peu de différence entre les courbes théoriques correspondant à des réactions de premier ou deuxième ordre, de la forme :

$$y = A(1 - e^{-ax})$$

et :

$$y = A \text{ th } bx. \quad (\text{fig. 29})$$

La disparition des centres au cours de la formation serait donc aussi une réaction du second ordre, par exemple réaction entre deux centres actifs dont la migration est facilitée par l'action du rayonnement.

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons analysé l'influence de quelques facteurs sur la sensibilité du spectromètre à resonance paramagnétique électronique, ce qui nous a permis d'améliorer les performances de l'appareil initialement construit. Nous avons montré ensuite que l'utilisation de ces techniques pouvait apporter de nombreux renseignements aux physico-chimistes. Notre but n'était pas de passer en revue toutes les applications possibles, mais, à propos de deux exemples, de montrer comment l'on pouvait :

- mettre en évidence certains intermédiaires de réactions chimiques,
- déterminer la nature des radicaux produits par irradiation,

- effectuer le dosage de ces radicaux,
- étudier la cinétique de réactions où interviennent ces radicaux.

Nous avons eu la satisfaction, depuis le début de notre travail, de constater que de puissantes firmes industrielles s'attachaient à produire un spectromètre de plus en plus sensible (aujourd'hui plus sensible que notre propre appareillage), utilisable par des non-spécialistes, justifiant ainsi le but que nous nous étions proposé d'utiliser cette nouvelle technique dans la recherche chimique. Nous espérons avoir contribué à prouver que la R. P. E. est aujourd'hui un outil puissant (bien que, certes, non universel) indispensable au physico-chimiste.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ARCHER (M. S.), ROEBUCK (D. S. P.) et WHITBY (F. J.). — *Nature*, 1954, **174**, 754.
- (2) BERTHET (G.). — *C. R. Acad. Sci. (Fr.)*, 1955, **240**, n° 1, 57, et *Thèse Doct. Sci. Phys. Paris*, 1957.
- (3) BIZETTE (H.). — *J. Phys. Radium (Fr.)*, 1951, **12**, 161.
- (4) DUCHÊNE (J.) et ROCH (J.) (*sous presse*).
- (5) FEHER (G.). — *Bell. Syst. Tech. J.*, 1957, **36**, n° 2, 449.
- (6) FOEX (G.). — *Bull. Soc. Chim. (Fr.)*, 1949, mise au point D 7.
- (7) GRIVET (P.). — *Cahiers de Physique*, 1956, n° 65, 20.
- (8) HODGMANN (C. D.). — *Handbook of Chemistry and Physics*, 2441.
- (9) INGRAM (D.). — *Free Radicals*.
- (10) KLEMM (W.) et HOSCHEN (E.). — *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 1936, **226**, 359.
- (11) MONTGOMERY (C.). — *Technique of Microwave measurements*.
- (12) PERAKIS (N.) et WUCHER (J.). — *C. R. Acad. Sci. (Fr.)*, 1952, **235**, 354.
- (13) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci. (Fr.)*, 1958, **247**, n° 1, 59-62.
- (14) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci. (Fr.)*, 1959, **248**, n° 5, 663.
- (15) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci. (Fr.)*, 1959, **248**, n° 25, 3549-3551.
- (16) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci. (Fr.)*, 1959, **249**, n° 1, 56.
- (17) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci. (Fr.)*, 1960, **250**, n° 12, 2167.
- (18) ROUGEE (M.). — *Symposium de Wiesbaden (sous presse)*.
- (19) SCHUN-ICHI OHNISHI, MICHIE KASHIWAGI, YUICHI IKODA et ISAMU NITTA. — *Conférence Warsaw*, 8-12 septembre 1959.
- (20) SELWOOD (P.). — *Magneto chemistry*, 329.
- (21) UEBERSFELD (J.). — *Ann. Phys.*, 1956, **1**, 396-461, et *Thèse Doct. Sci. Phys. Paris*, 1955.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés du francium.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le .

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

